



**João Pedro Pereira Lopes Serrano**

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

## **Construção de um sistema automático para produção de filmes finos por pulverização**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Física**

Júri:

Presidente: Doutor Yuri Fonseca da Silva Nunes

Arguente: Doutor José Luís Constantino Ferreira

Vogal: Doutor Paulo António Martins Ferreira Ribeiro

**Orientador:** Maria de Fátima Guerreiro de Silva Campos Raposo, Professora Associada,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia

**Co-orientador:** Paulo António Martins Ferreira Ribeiro, Professor Auxiliar, Faculdade de  
Ciências e Tecnologia



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Março 2019**



## **Construção de um sistema automático para produção de filmes finos por pulverização**

**Copyright © João Pedro Pereira Lopes Serrano, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa**

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Maria Raposo e ao professor Doutor Paulo Ribeiro, pela oportunidade, orientação, incentivo, ajuda, compreensão, dedicação e disponibilidade demonstrada ao longo da dissertação.

À oficina do Departamento de Física pela ajuda e ensino.

Ao senhor Mesquita, pelo apoio e animação.

À família, especialmente aos meus pais e irmã, por toda a confiança que transmitiram e o apoio incansável ao longo destes anos.

Aos meus colegas e amigos, em particular ao Carlos Brígido, pela animação, compreensão, companheirismo e ajuda que me permitiu ultrapassar tantos obstáculos.

À minha namorada Patrícia, por todo o carinho, afeto, suporte, incentivo, dedicação e compreensão nos momentos mais difíceis.

Às pessoas que partiram, que para além da saudade, deixaram-nos as suas ideias, transmitiram-nos os seus valores e o seu apoio.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia – FCT pelo projeto financiado PTDC/FIS-NAN/0909/2014.

A todos, muito obrigado!



## RESUMO

---

A técnica de preparação de filmes orgânicos camada sobre camada (*Layer-by-Layer*) (LbL) tem demonstrado uma elevada relevância no desenvolvimento de dispositivos orgânicos. No entanto, embora seja muito simples e de fácil utilização, esta técnica é morosa, o que, do ponto de vista industrial, a torna não muito competitiva. Recentemente, a técnica LbL foi adaptada, substituindo o processo de adsorção em solução aquosa por pulverização. Este processo permite que os filmes sejam preparados em menos tempo, mantendo a mesma qualidade. Assim, com o objetivo de desenvolver um sistema que permita preparar filmes LbL repetidamente, foi concebido e otimizado, um protótipo de um sistema automático de pulverização para preparação de filmes finos orgânicos camada por camada. O sistema é constituído de um porta substratos com capacidade até dez substratos, movido por um motor de passo que é controlado por um *driver* ULN2003a. O sistema foi desenvolvido com cinco pulverizadores, cuja pulverização é controlada por válvulas solenoides, permitindo o uso de etapa de lavagem, ou não. Para o seu controlo, foram usados relés e todos estes componentes elétricos são controlados através de um microcomputador Raspberry pi. O manuseamento deste é feito através de uma interface onde o utilizador ajusta as diferentes condições de pulverização, providenciando assim um estudo da influência dos fatores na qualidade estrutural das multicamadas. A completa automatização do sistema permite ainda, que seja apenas necessária a colocação dos substratos a pulverizar. Fatores como distâncias entre pulverizadores e substrato, tempos de pulverização e tempos de espera, pressões de funcionamento, entre outros, foram testados.

Usando apenas um pulverizador, foram produzidos filmes com soluções de Poli- (Cloreto de Alilamina) (PAH) e Óxido de Grafeno (GO) revelando resultados de absorvância promissores no crescimento linear das multicamadas. Após a finalização do protótipo foram produzidos filmes com poli-(cloreto de alilamina) (PAH) e poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) -benzenesulfonamida)-1,2-etanodiol)(PAZO) sob diferentes e determinadas condições, apresentando crescimentos lineares tais como os obtidos pelo método tradicional de imersão.

---

**Palavras-chave:** *Layer-by-Layer*, *Spraying*, Filmes finos orgânicos, Automatização, Raspberry pi





## ABSTRACT

---

The technique of preparation of organic films Layer-by-Layer (LbL), has demonstrated a high relevance in the development of organic devices. However, although it is very simple and easy to use, this technique is time consuming, which, from the industrial point of view, makes it not very competitive. Recently, the LbL technique was adapted, replacing the adsorption process in aqueous solution by spraying. This process allows the films to be prepared in less time while maintaining the same quality. Thus, in order to develop a system that allows LbL films to be prepared repeatedly, a prototype of an automatic spray system was designed and optimized for the preparation of organic thin films layer by layer. The system consists of a sample port with capacity up to ten samples, driven by a stepper motor that is controlled by a ULN2003a driver. The system was developed with five sprayers, whose spray is controlled by solenoid valves, allowing the use, or not, of the washing step. For valves's control, relays were used and all these electrical components are controlled through a Raspberry pi microcomputer. The handling of this is done through an interface where the user adjusts the different spraying conditions, thus providing a study of the influence of the factors on the structural quality of the multilayers. The complete automation of the system allows to only be necessary the placement of the substrates to be sprayed. Factors such as distances between sprayers and substrate, spraying times and waiting times, operating pressures, among others, were tested.

Using only one sprayer, films were prepared with solutions of Poly- (Allylamine Chloride) (PAH) and Graphene Oxide (GO) showing promising absorbance results in linear growth of the multilayers. After completion of the prototype, films with poly (allylamine chloride) (PAH) and poly (1- (4- (3-carboxy-4-hydroxyphenylazo) benzenesulfonamide) -1,2-ethanediyl) (PAZO) were produced under different and certain conditions, presenting linear growths such as those obtained by the traditional method of immersion.

---

**Key Words:** Layer-by-Layer, Spraying, Organic Thin Films, Automattization, Raspberry pi



## ÍNDICE

<b>Lista de Figuras</b> .....	xiii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xvii
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	xix
<b>Capítulo 1. Contextualização</b> .....	1
<b>Capítulo 2. Filmes Camada por Camada</b> .....	4
2.1. Técnica Lbl ou ESA. ....	4
2.2. Métodos de montagem LbL .....	5
2.2.1. Método de Imersão .....	6
2.2.2. Método de <i>Spin-Coating</i> .....	6
2.2.3. Método de Spraying. ....	6
2.3. Estado de Arte de filmes LbL por pulverização. ....	7
<b>Capítulo 3. Dimensionamento do Sistema</b> .....	9
3.1. Esquema do Sistema. ....	9
3.2. Sistema Elétrico .....	10
3.2.1. Raspberry pi. ....	10
3.2.2. Placa de Relés. ....	13
3.2.3. Válvulas solenoides .....	14
3.2.4. Motor de passo e <i>driver ULN2003</i> . ....	15
3.3. Sistema Mecânico. ....	16
3.3.1. Porta substratos. ....	16
3.3.2. Caixa, Veio e Chumaceiras .....	18

## ÍNDICE

---

3.3.3. Polias e corrente. ....	18
3.3.4. Pulverizadores de Aerografia.....	18
3.3.5. Suporte dos pulverizadores .....	19
3.3.6. Suporte do motor .....	19
3.3.7. Compressor.....	19
<b>Capítulo 4. Montagem Experimental. ....</b>	<b>20</b>
4.1. Montagem do Sistema Elétrico .....	20
4.1.1. Ligação do motor de passo.....	21
4.1.2. Ligação das válvulas e relés.....	22
4.2. Programação do Sistema automático.....	24
4.2.1. Inicialização.....	25
4.2.2. Definição das funções.....	26
4.2.3. Interface. ....	33
4.3. Montagem e testes do Sistema Mecânico.....	34
4.3.1. Base do Sistema.....	34
4.3.2. Teste dos pulverizadores.....	35
<b>Capítulo 5. Análise e Discussão de Resultados. ....</b>	<b>40</b>
5.1. Produção de filmes de PAH e GO. ....	42
5.1.1. Caracterização das quantidades adsorvidas de PAH e GO.....	43
5.2. Produção de filmes de PAH/PAZO. ....	45
5.2.1. Análises do crescimento dos filmes de PAH e PAZO. ....	46
<b>Capítulo 6. Conclusão e Perspetivas futuras.....</b>	<b>55</b>
6.1. Conclusão. ....	55
6.2. Perspetivas futuras. ....	57
<b>Bibliografia. ....</b>	<b>58</b>
<b>Anexos A. Código do Sistema automatizado. ....</b>	<b>67</b>
<b>Anexos B. Desenhos Técnicos.....</b>	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Ilustração adaptada da deposição de camadas com cargas oposta através da técnica LBL por imersão. A) Esquemático representativo do método de imersão da técnica LBL: 1) Deposição da solução catiónica, 2) Etapa de lavagem, 3) Deposição da solução aniônica, 4) Etapa de lavagem. B) Esquemático da deposição das diferentes camadas. Adaptado [26] .....	6
<b>Figura 2.2</b> - Ilustração adaptada de diferentes métodos de montagem LBL. a) submersão: 1) Imersão do substrato em solução catiónica, 2) Processo de limpeza em água pura, 3) Processo de imersão em solução aniônica, 4) Processo de limpeza em água pura. b) rotação: 1) aplicação de solução catiónica e rotação do substrato, 2) aplicação de água pura e rotação do substrato, 3) aplicação de solução aniônica e rotação do substrato, 4) aplicação de água pura e rotação do substrato, c) pulverização: 1) pulverização da solução catiónica, 2) pulverização de água pura, 3) pulverização de solução aniônica, 4) pulverização de água pura. Adaptado de [30] .....	6
<b>Figura 2.3</b> - Ilustração adaptada da deposição de camadas com cargas oposta através da técnica LBL por imersão. A) Esquemático representativo do método de imersão da técnica LBL: 1) Deposição da solução catiónica, 2) Etapa de lavagem, 3) Deposição da solução aniônica, 4) Etapa de lavagem. Adaptado de [1] .....	8
<b>Figura 3.1</b> – Diagrama de representação dos sistemas elétrico e mecânico. ....	10
<b>Figura 3.2</b> - Imagem adaptada do modelo 3 B+ do microcomputador Raspberry pi, com a numeração que se encontra legendada na tabela 3.2. Adaptado de [37] .....	11
<b>Figura 3.3</b> - Imagem adaptada do gráfico de valores obtidos da frequência de saída dos diferentes modelos de Raspberry pi. Adaptado de [36]. ....	12
<b>Figura 3.4</b> – Identificação da conFiguração dos pins de entrada e saída do Raspberry pi. Adaptado de [38] .....	13
<b>Figura 3.5</b> - Ilustração adaptada dos elementos de um Relé. Adaptado de [39]. ....	13
<b>Figura 3.6</b> – Módulo de 8 Relés Velleman VMA436. Adaptado de [41] .....	14

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 3.7</b> - Imagem da Válvula solenoide VMA422 adaptado de [44]..	15
<b>Figura 3.8</b> - Imagem da placa controladora (a)) e do motor 28BYJ-48 (b)). Adaptado de [46].	15
<b>Figura 3.9</b> - Vistas em perspectiva do porta substratos desenhado em SolidWorks. Em a) estão legendados os furos e as ranhuras: i – Ranhura para proteção central; ii – Ranhura da proteção lateral; iii – Ranhura para colocar substrato; iv – Furos de escoamento do excedente de solução. Em b) estão legendadas as proteções e o substrato: i – Proteção central circular; ii – Proteções laterais; iii – Substrato.	17
<b>Figura 3.10</b> - Pulverizador D-18 da Dismoer de ação simples usada no projeto. Adaptado de [47].	20
<b>Figura 3.11</b> - Suporte dos pulverizadores concebido em SolidWorks, a medida indicada está em milímetros	20
<b>Figura 4.1</b> - Circuito experimental da componente elétrica do sistema desenhado em <i>fritzing</i> .	20
<b>Figura 4.2</b> - Esquema da sequência de ligação da ficha do motor 28BYJ-48 adaptado [50].	21
<b>Figura 4.3</b> – Esquema do sistema de teste de pulverizador	22
<b>Figura 4.4</b> – Esquema do sistema final do compressor, válvulas e pulverizadores.	23
<b>Figura 4.5</b> – Diagrama de fluxo simplificado do funcionamento do sistema.	24
<b>Figura 4.6</b> – Código de Inicialização de variáveis e preparação de ativação dos pins.	25
<b>Figura 4.7</b> – Código de definição das funções de fecho e abertura das válvulas.	26
<b>Figura 4.8</b> – Código de definição das funções do fecho e abertura das restantes válvulas.	26
<b>Figura 4.9</b> – Código de definição das listas e das funções de movimento do motor em sentido horário e anti-horário.	27
<b>Figura 4.10</b> – Código correspondente à função desliga, responsável por a incrementação de um passo por parte do motor.	28
<b>Figura 4.11</b> – Primeira parte da função principal do código, responsável pela ativação das válvulas para o caso da produção ser feita com lavagem.	30
<b>Figura 4.12</b> – Código da função desliga2() responsável pela movimentação do porta substratos para o caso de apenas um substrato sem lavagem.	31
<b>Figura 4.13</b> – Segunda parte do código da função inicio() para a produção sem lavagem.	31

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 4.14</b> – Ilustração da pulverização de três pulverizadores para um substrato em $n = 0, 1$ e 2.....	32
<b>Figura 4.15</b> – Ilustração da pulverização de três pulverizadores para dois substratos em $n = 0, 1, 2$ e 3.....	32
<b>Figura 4.16</b> – Interface de comunicação entre o utilizador e o Raspberry pi. ....	33
<b>Figura 4.17</b> – Imagem da caixa/base do sistema com: 1 - Duas chumaceiras, 2 – Polia do veio; 3 – Veio; 4 – Polia do motor; 5 – Corrente; 6 – Motor de passo; 7 – Suporte do motor. ....	34
<b>Figura 4.18</b> - Estudo da influência do tempo e pressão cm no tamanho do diâmetro lateral (a)) e vertical (b)) para uma distância de 2 cm. ....	35
<b>Figura 4.19</b> - Estudo da influência do tempo e pressão cm no tamanho do diâmetro lateral (a)) e vertical (b)) para uma distância de 4 cm... ..	37
<b>Figura 4.20</b> - Estudo da influência do tempo e pressão cm no tamanho do diâmetro lateral (a)) e vertical (b)) para uma distância de 6 cm... ..	38
<b>Figura 4.21</b> - Estudo da influência do tempo e pressão cm no tamanho do diâmetro lateral (a)) e vertical (b)) para uma distância de 8 cm... ..	39
<b>Figura 5.1</b> – Diagrama de fluxo do procedimento usado na conceção dos filmes de PAH/GO..	41
<b>Figura 5.2</b> - Espectros de absorvância dos filmes de PAH e GO dos filmes 1, 2 e 3, correspondendo a a), b) e c) respetivamente.....	42
<b>Figura 5.3</b> – Absorvâncias dos filmes de PAH e GO correspondentes ao comprimento de onda de 380 nm. a) Filme 1; b) Filme 2; c) Filme 3.....	43
<b>Figura 5.4</b> – Diferença das absorvâncias, entre o comprimento de onda de 380 nm e 531 nm, em função do número de bicamadas para cada um dos filmes. *Execução da limpeza do pulverizador.lmes. *Execução da limpeza do pulverizador.....	44
<b>Figura 5.5</b> – Imagem da superfície dos filmes 1, 2 e 3, produzidos com PAH e OG, obtidas através do microscópio ótico.....	45
<b>Figura 5.6</b> – Imagem meramente ilustrativa da disposição do sistema finalizado. Os não se encontram demonstrados os compartimentos de solução de pulverização. ....	48
<b>Figura 5.7</b> – Espectro de absorvância do Filme 2 de PAH/PAZO, com concentrações de $10^{-2}$ M. ....	48

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 5.8</b> – Diferença de absorvância entre 360 nm e 600 nm dos três primeiros filmes de PAH/PAZO em função do número de bicamadas. ....	49
<b>Figura 5.9</b> – Diferença de absorvância entre 360 nm e 600 nm filme 1 e 4 em função das bicamadas produzidos com PAH/PAZO.....	49
<b>Figura 5.10</b> – Imagens das superfícies dos filmes 1, 4 e 5, ou seja, a), b) e c) respectivamente, em diferentes ampliações. ....	49
<b>Figura 5.11</b> – Diferença de absorvância do filme 4 (sem tempo de espera) e filme 5 (com tempo de espera de 5 segundos) em função do número de bicamadas.. ....	50
<b>Figura 5.12</b> – Diferença de absorvância dos filmes 6, 8 e 10, entre 360 nm e 600 nm, em função do número de bicamadas, tendo estes sido produzidos com PAH/PAZO sem lavagem.....	52
<b>Figura 5.13</b> – Imagens dos filmes 6, 8 e 10, produzidos com PAH/PAZO ambos com concentrações de $10^{-2}$ M obtidas por microscópio ótico. Filme 6 foi produzido com tempo de espera de 0 segundos, o 8 de 5 segundos e o 10 de 10 segundos.	
<b>Figura 5.13</b> – Imagens dos filmes 6, 8 e 10, produzidos com PAH/PAZO ambos com concentrações de $10^{-2}$ M obtidas por microscópio ótico. Filme 6 foi produzido com tempo de espera de 0 segundos, o 8 de 5 segundos e o 10 de 10 segundos. ....	52
<b>Figura 5.14</b> – Diferença de absorvância, entre 360 nm e 600 nm, dos filmes 7 e 9, em função do número de bicamadas, produzidos com PAH/PAZO com lavagem....	52
<b>Figura 5.15</b> – Imagens adquiridas através do microscópio ótico dos filmes 7, 9, 11, 12 e 13, produzidos com PAH/PAZO.....	53
<b>Figura 5.16</b> – Diferença de absorvância dos filmes 11, 12 e 13, entre 360 nm e 600 nm, produzidos com PAH/PAZO com etapa de lavagem.. ....	54



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Tabela dos componentes elétricos com as suas respectivas tensões e correntes de funcionamento. ....	10
<b>Tabela 3.2</b> - Algumas das especificações do microcontrolador Raspberry pi 3 B+ .....	12
<b>Tabela 3.3</b> - Especificações do módulo VMA436 .....	14
<b>Tabela 3.4</b> – Especificações da válvula solenoide VMA422. ....	14
<b>Tabela 3.5</b> – Especificações relevantes do motor passo-a-passo. ....	16
<b>Tabela 3.6</b> - Sistema mecânico.....	16
<b>Tabela 5.1</b> – Condições de produção dos filmes desenvolvidos com PAH/PAZO. (P – Pressão; Tp – Tempo de pulverização; Te – Tempo de espera até à próxima pulverização; Np – Número de pulverizações; Tt* - Tempo total de produção do filme. ....	46



## LISTA DE ABREVIATURAS

**ESA** – *Electrostatic Self-Assembly*

**GPIO** – *General Purpose Input/Output*

**LbL** – *Layer-by-Layer*

**L-B** – *Langmuir-Blodgett*

**OG** – Óxido de Grafeno

**PAH** – Poli (Cloreto de Alilamina)

**PAZO** - Poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) -benzenesulfonamida) -1,2-etanodiil)

**VDC** – Volt *Direct Current*



## CONTEXTUALIZAÇÃO

Ao longo do último meio século, o interesse na produção de filmes finos orgânicos funcionais tem vindo a ser continuamente impulsionado pela constante disponibilização de novos materiais funcionais, bem como pelas técnicas de caracterização de filmes à escala nanométrica associadas ao avanço da Nanociência [1]. Esta está associada ao mundo dos átomos, moléculas, macromoléculas, *quantum dots* e montagens macromoleculares, e à sua manipulação à escala nanométrica, de uma forma precisa e controlada [2]. Uma das grandes premissas aqui é o melhoramento das estruturas dos filmes finos por forma a enfatizar as suas funcionalidades. As aplicações que podem resultar advêm das funcionalidades dos filmes e estendem-se desde a eletrónica, spintrónica, fotónica e a transdução de um modo geral [3,4]. A melhoria das propriedades funcionais dos filmes envolve não só a escolha dos materiais moleculares constituintes, mas também o controlo da sua arquitetura do filme à escala nano, sendo por exemplo a área superficial um requisito importante para a produção de dispositivos, desde díodos emissores a dispositivos para fotónica, sensores e ainda para o desenvolvimento de estruturas Biomiméticas. O principal foco aqui é a produção de biossensores de filmes finos a partir de moléculas orgânicas.

É importante referir que a produção de filmes finos orgânicos é tudo menos recente. Esta teve início há aproximadamente 4000 anos atrás, onde a forma como uma camada de óleo se dispersava na água era usada para prever o futuro. Embora tivesse havido outras aplicações ao longo do tempo, foi apenas em finais do século XIX e início do século XX que se deu o início ao estudo das monocamadas orgânicas, com as experiências de Lord Rayleigh, Agnes Pockels, Irving Langmuir [5]. Irving Langmuir foi galardoado com o prémio Nobel, por ter sido o primeiro cientista a produzir estudos sistemáticos de monocamadas flutuantes em água [6]. Ainda na primeira metade do século XX, Katherine Blodgett demonstrou a possibilidade de deposição de multicamadas de moléculas em substratos sólidos, com controlo da sua espessura e composição, através do que é hoje conhecido por técnica *Langmuir-Blodgett* (L-B) [7], para o qual

## CAPÍTULO 1. CONTEXTUALIZAÇÃO

---

o termo “*Langmuir film*” é normalmente associado a uma monocamada flutuante [6]. Já na segunda metade do século XX, Hans Kuhn e os seus colaboradores exploraram a produção de filmes ultrafinos com controlo molecular e espessura de filme [8].

Existem, atualmente, vários métodos de construção de multicamadas orgânicas/inorgânicas, nomeadamente a técnica de deposição *Langumir-Blodgett*, cujo interesse tem vindo a aumentar desde a década de 70 [9], a automontagem química que se demonstrou tecnologicamente atraente para o mundo da engenharia [10], e a técnica camada por camada (LbL) [11] mais recente e também promissora, devido à sua versatilidade e às suas vantagens face às anteriormente referidas. Esta última, é também conhecida por automontagem electroestática (ESA). Esta técnica teve início em 1966, onde J. J Kirkland e R.K.Iler et al. [12,13] a introduziram, usaram para depositar micropartículas cerâmicas. Mais tarde Decher et al [8] demonstraram que esta técnica permite a preparação de filmes com camadas de polieletrólitos.

Ao contrário dos métodos mais antigos, a técnica LbL providencia essencialmente filmes amorfos, com interpenetração profusa das camadas vizinhas, sendo assim uma vantagem desta, visto que evita a propagação de defeitos de camada para camada, que é um dos grandes problemas de outras técnicas de construção de multicamadas [14]. Comparativamente a outras técnicas, não requer equipamento sofisticado, os procedimentos experimentais são simples e pode ser utilizada em suportes de diferentes formas e dimensões bem como permite a deposição de diferentes polieletrólitos ou moléculas orgânicas que sejam solúveis em água. É também possível com esta técnica a criação de camadas individuais com espessura e ordenação diferentes [15]. De facto a técnica de LbL baseando-se na deposição e sequência alternada de moléculas com cargas opostas, possibilita a produção de uma grande variedade de filmes finos com diferentes aplicações como filtros antimicrobianos, barreiras de gás, sensores, membranas para células de combustível, sistemas de entrega de fármacos, transístores de efeito de campo e revestimentos condutores elétricos [16] entre muitas outras possibilidades. A título de exemplo estão atualmente a ser introduzidos filmes finos retardadores de chamas usando argila, carbono e polímeros intumescentes [16].

Na produção dos filmes LbL, o tempo de preparação é um fator crucial em todos os aspetos e, para que haja um desenvolvimento industrial desta técnica, este tem que ser reduzido ao máximo sem comprometer os resultados desejados. O método de preparação destes filmes que consiste na imersão de um suporte sólido numa solução aquosa de polieletrólitos, embora produza filmes extremamente uniformes, é relativamente moroso para que seja considerado industrialmente eficiente. Assim sendo, existe uma necessidade de desenvolver sistemas que permitam a rápida deposição de multicamadas em grandes extensões. Nesta conformidade ambiciona-se construir um sistema automático, que possibilite o fabrico de filmes finos, por uma técnica compatível com a deposição LbL, assegurando a rapidez de processo mantendo, ou até aperfeiçoando, a sua qualidade. Sendo automatizado minimiza também a necessidade da interação humana. Substituindo o método de imersão pelo método de pulverização, este possibilita a atomização da solução antes de entrar em contacto com o substrato, providenciando assim o

## **CAPÍTULO 1. CONTEXTUALIZAÇÃO**

---

revestimento uniforme de superfícies extremamente hidrofóbicas [17].

Pretendeu-se então, com este trabalho de dissertação de mestrado, construir um protótipo de um sistema automatizado que torne o método de pulverização mais prático, eficiente, e se possível mais rápido, já que foi comprovado ser um método surpreendentemente mais rápido que os usados previamente [18]. Por conseguinte, este trabalho foi dedicado à construção de um protótipo de sistema de pulverização automático de filmes finos de materiais orgânicos sobre superfícies sólidas. Filmes estes usados para o desenvolvimento de dispositivos orgânicos, nomeadamente sensores. Este protótipo é constituído por vários bocais de pulverização com os seus respetivos compartimentos, um compressor, um porta-substratos onde são colocadas as superfícies sólidas que se pretendem revestir e todo o resto de instrumentação associada, que será detalhadamente descrita adiante. O sistema é controlado por um microcontrolador, tornando-o assim completamente automatizado.

Esta dissertação de mestrado consta de mais 5 capítulos. No capítulo 2 faz-se uma introdução da técnica usada. No capítulo 3 é exposto o material usado, bem como a justificação do seu planeamento e funcionamento. Já no capítulo 4 é descrita não só a montagem experimental e os seus testes associados, mas também a programação do automatismo e todo o funcionamento da sua mecânica associada. No capítulo 5 são apresentados os testes e resultados do uso do sistema, ou seja, preparação e caracterização dos filmes finos orgânicos produzidos e no capítulo 6 as suas conclusões e devidas futuras perspetivas.



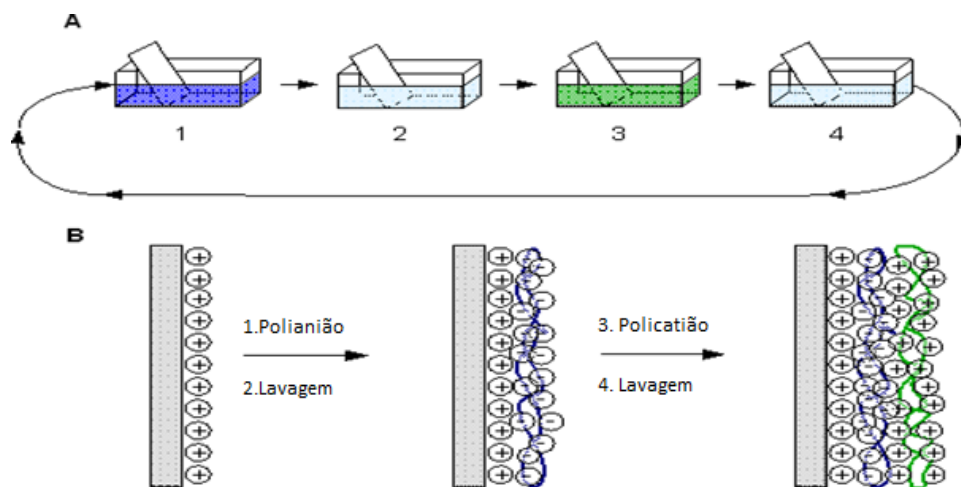


## FILMES CAMADA POR CAMADA

Neste capítulo é dada, uma introdução à técnica LbL, dando uma visão da sua potencialidade como técnica usada em estudos científicos. Pretende-se expor, tendo em conta os objetivos deste trabalho, os estudos realizados até à atualidade suscetíveis, de certa forma, de influenciar o desenvolvimento do sistema proposto. São também apresentadas diferentes variantes desta técnica, dando ênfase à solução utilizada no sistema desenvolvido.

### 2.1. Técnica LbL ou ESA

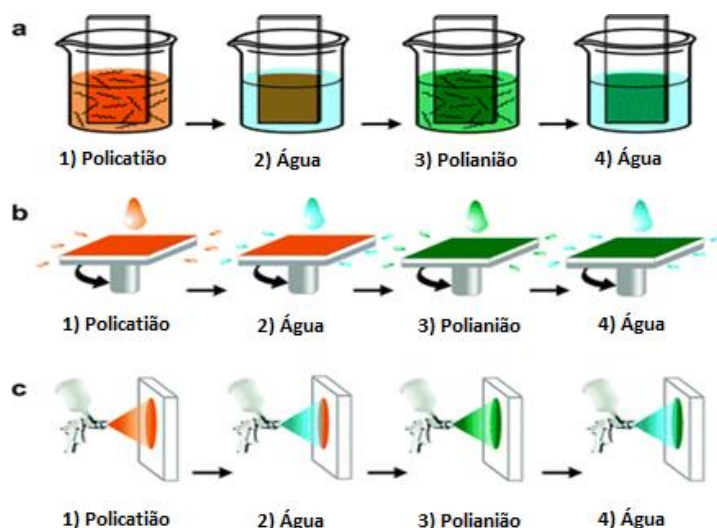
A técnica LbL consiste, simplesmente, na formação de multicamadas alternando a deposição de polieletrólitos de carga oposta, como pode ser observado na Figura 2.1. Presume-se assim, que a atração electrostática entre polieletrólitos opostamente carregados seja a força motora que está na origem da deposição das camadas. No entanto, a quantidade e a conformação das cadeias adsorvidas, são dependentes de outros parâmetros de processamento. Tais argumentos foram estudados e comprovados numa série de artigos que exploraram os efeitos da estrutura molecular, substrato, densidade de carga, força iónica, pH das soluções de deposição e o aumento das condições na estabilidade da multicamada [13], [19]–[25]. Concluíram também, que a estabilidade da multicamada é principalmente influenciada pela densidade de carga e força iónica da solução polimérica, verificando-se que densidades de carga elevadas e forças iónicas fracas favorecem a formação de multicamadas. Esta técnica é relevante na produção de filmes finos, face as suas vantagens. Uma delas, é o facto dos seus processos de adsorção, serem independentes da topologia e tamanho do substrato, o qual se dá um aumento linear da espessura do filme com o aumento do número das bicamadas [8] Tal possibilita a produção de filmes em grande escala e o aumento consideravelmente do número de aplicações. Esta é também amiga do ambiente, dado que as soluções usadas são aquosas [8].



**Figura 2.1** - Ilustração adaptada da deposição de camadas com cargas opostas através da técnica LBL por imersão. A) Esquema representativo do método de imersão da técnica LBL: 1) Deposição da solução catiônica, 2) Etapa de lavagem, 3) Deposição da solução aniônica, 4) Etapa de lavagem. B) Esquema da deposição das diferentes camadas. Adaptado de [26].

### 2.2. Métodos de montagem LbL

Existem vários métodos de produção de filmes LbL, dos quais *Solution-dipping* (imersão) e o de *Spraying* (pulverização) estão ilustrados na Figura 2.2 a) e c) respectivamente. Para além destes, existe um terceiro método, denominado por *Spin-coating* (Figura 2.2 b)), que foi demonstrado por Jinhan Cho et al. [27], Seung-Sub Lee e Jong-Dal Hong [28] e por Peter A. Chiarelli et al. [29].



**Figura 2.2** - Ilustração adaptada de diferentes métodos de montagem LbL. a) submersão: 1) Imersão do substrato em solução catiônica, 2) Processo de limpeza em água pura, 3) Processo de imersão em solução aniônica, 4) Processo de limpeza em água pura. b) rotação: 1) aplicação de solução catiônica e rotação do substrato, 2) aplicação de água pura e rotação do substrato, 3) aplicação de solução aniônica e rotação do substrato, 4) aplicação de água pura e rotação do substrato, c) pulverização: 1) pulverização da solução catiônica, 2) pulverização de água pura, 3) pulverização de solução aniônica, 4) pulverização de água pura. Adaptado de [30]

#### 2.2.1. Método de imersão

## CAPÍTULO 2. FILMES CAMADA POR CAMADA

---

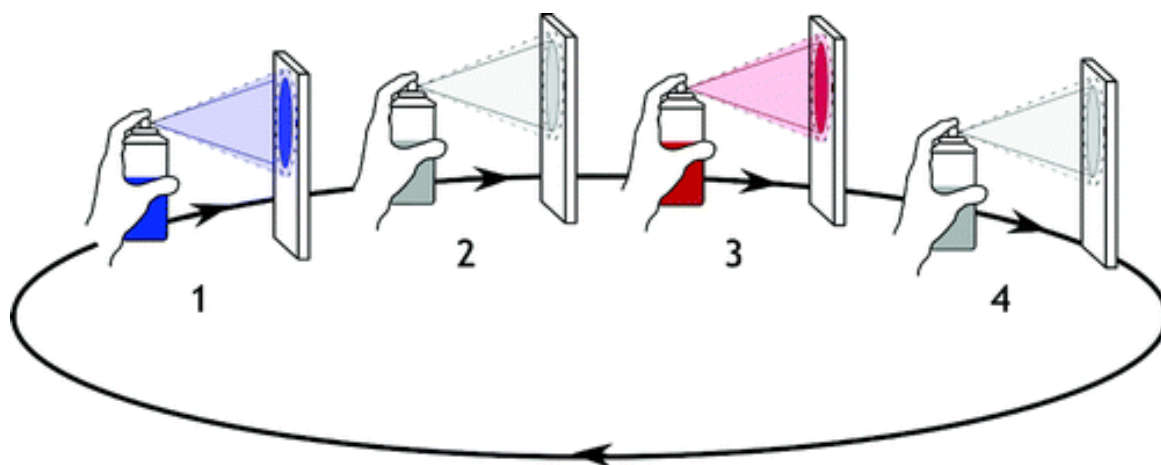
O procedimento da técnica LbL por imersão inicia-se com a imersão de um suporte sólido, com uma superfície carregada, a uma solução de polieletrólitos com carga oposta por um intervalo de tempo. Em seguida, este suporte é lavado em água durante um determinado tempo, para retirar as cadeias poliméricas que não se encontram completamente adsorvidas, dado que a quantidade de material adsorvido é limitado pela carga do suporte. Este processo é repetido, expondo o substrato numa segunda solução de polieletrólitos de carga oposta, seguida de uma nova lavagem. Assim sendo, a carga da superfície vai sendo alterada a cada aplicação de camada. Consequentemente, estes ciclos consecutivos, com adsorção alternada de polianiões e policatiões, resultam num crescimento de filmes poliméricos por etapas [1]. Todo este procedimento é repetido, até se obter a espessura de multicamadas pretendida (Figura 2.2), não havendo aparentemente limite de número destas [8] .

### 2.2.2. Método de *Spin-Coating*

Este método consiste em quatro estágios em todo o seu processamento. No primeiro, é feita a deposição do revestimento fluido no substrato. No segundo, o substrato é acelerado até uma velocidade de rotação desejada. O terceiro estágio é quando o substrato roda a uma velocidade constante e as forças viscosas do fluido dominam a excisão deste. Por último, o substrato continua a girar a uma velocidade constante e a evaporação do solvente domina o comportamento do desgaste do revestimento. Devido ao processo giratório, diferentes mecanismos de adsorção ocorrem diferenciando este método do *Solution-dipping* [1].

### 2.2.3. Método de *Spraying*

O método de *Spraying* (Figura 2.3), introduzido por Schlenoff et al. [31], é o método mais relevante para este trabalho, visto ser o método utilizado pelo protótipo. A influência de vários parâmetros, tais como tempo de pulverização, concentração de polieletrólitos e o efeito de secagem do filme foram investigados. Um dos motivos pelos quais a ideia do protótipo se baseou neste método, foi pela sua conveniência, rapidez e a aplicabilidade em superfícies maiores. Ao contrário do método *spin-coating*, este providencia filmes homogéneos sobre áreas maiores. Isto deve-se ao facto de a drenagem remover uma certa quantidade de material excedente que chega à superfície, retirando a etapa de lavagem (existente no método de imersão) e acelerando também o processo de acumulação de camadas. Mesmo providenciando a adsorção desejada e segundo determinadas condições, esta técnica cria filmes mais finos, mantendo ou até melhorando a qualidade destes, comparativamente à técnica por imersão [18].



**Figura 2.3** – Ilustração da deposição de camadas com cargas opostas através da técnica LbL por imersão. A) Esquemático representativo do método de pulverização da técnica LbL: 1) Deposição da solução catiônica, 2) Etapa de lavagem, 3) Deposição da solução aniônica, 4) Etapa de lavagem. Adaptado de [1]

### 2.3. Estado de Arte de filmes LbL por pulverização

Conforme anteriormente referido, a técnica LBL foi introduzida em 1966 por R. K. Iler [13] e J. J. Kirkland [12], no entanto a descoberta da sua vasta aplicabilidade a polieletrólitos foi feita em 1991 por G. Decher et al. [11].

Apenas em 2000 foi implementado e estudado, por Schlenoff et al. [31], o método de LbL por pulverização, tendo sido verificado que este poderia ser aplicado em grandes superfícies e que seria mais rápido que o método de imersão convencional. Mais tarde, em 2005, Izquierdo et al. [18] desenvolveram um estudo que comparava ambos os métodos (pulverização e imersão), chegando à conclusão que o método de pulverização conseguia ser até 500 vezes mais rápido que o de imersão. Embora N. Fukao et al. [32] afirmem que um sistema automático de pulverização tenha sido desenvolvido em 2000 por Schlenoff et al., estes referem que o seu sistema era bastante rudimentar.

Em 2007, K. C. Krogman et al. [33] desenvolveram um sistema de pulverização automático que produziu, com sucesso, filmes finos 25 vezes mais rápido mantendo a qualidade proporcionada por outras técnicas, possibilitando assim o aumento de aplicações.

Em 2011 foram propostos sistemas automáticos de pulverização mais sofisticados. Nanae Fukao et al. [32] construíram uma máquina capaz de monitorizar o crescimento dos filmes LbL *in-situ*, durante o processo de deposição dos filmes por pulverização e também de controlar a espessura destes com precisão nanométrica. Demonstraram também que, para pressões de pulverização mais elevadas, obtêm-se velocidades de deposição superiores. Grinia M. Nogueira et al. [34] demonstraram que o tempo necessário para a deposição completa de uma bicamada, usando a máquina que compraram na empresa Svaya Nanotechnologies Inc., era de apenas 90 segundos comparado com os 36 minutos necessários para o método de imersão. Referiram

## **CAPÍTULO 2. FILMES CAMADA POR CAMADA**

---

também, que o método usado pode ser uma alternativa aos sistemas de revestimento convencionais, abrindo, assim, todo um leque de aplicações inclusive a nível industrial.

Em 2012, P.H.B Aoki et al. [35] revelaram resultados interessantes e motivadores deste trabalho. Não só utilizaram o mesmo método, como usaram vesículas fosfolipídicas, que são biomoléculas bastante frágeis, na deposição dos filmes finos, demonstrando que é possível o fabrico de tais filmes cerca de 60 vezes mais rápido do que o método de imersão. Foi descoberto, que o controlo do crescimento do filme é perdido para tempos de pulverização superiores a 2 segundos, e que, para evitar a destruição das moléculas usadas, foi colocada uma pressão de apenas 10 psi. Observou-se também, que a etapa de limpeza poderia ser descartada sem comprometer as propriedades dos filmes em questão [35].

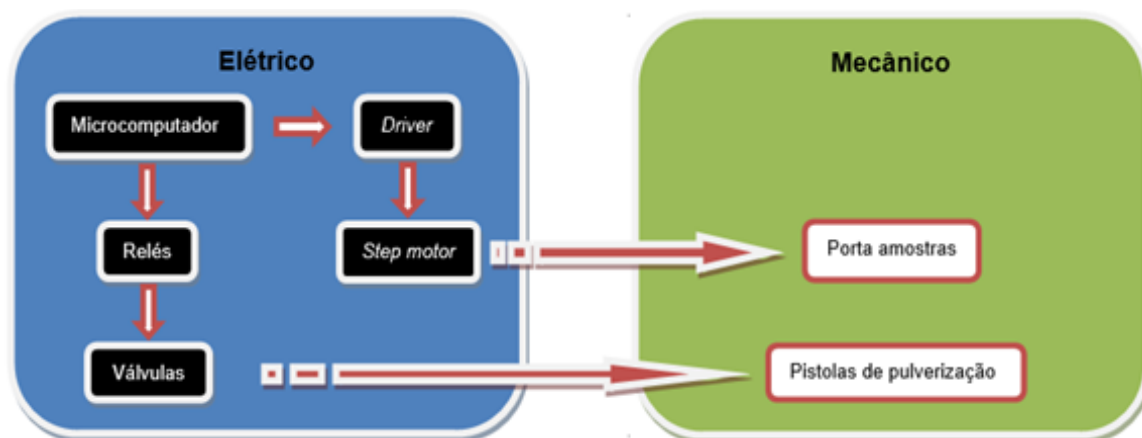


## DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA

Neste capítulo é apresentado o projeto do sistema de pulverização, tanto do ponto de vista elétrico como mecânico, bem como a descrição dos componentes para a sua conceção e do motivo da sua seleção.

### 3.1. Esquema do Sistema

Não havendo nenhum sistema anterior a ser otimizado, todo o projeto foi concebido na sua totalidade. Assim sendo, quase todos os componentes mecânicos foram desenhados e dimensionados tendo em conta os objetivos a cumprir. Um esquema geral do sistema desenvolvido encontra-se representado na Figura 3.1 dividido em duas partes, elétrica e mecânica. Embora seja feita esta divisão, houve uma dependência substancial do ponto de vista do dimensionamento por parte do grupo mecânico em relação ao elétrico. Porém, por motivos de disponibilidade, o primeiro grupo a ser projetado foi o mecânico, sendo este desenvolvido em *SolidWorks* que posteriormente foi redimensionado consoante os componentes elétricos escolhidos.



**Figura 3.1** – Diagrama de representação dos sistemas elétrico e mecânico.

## CAPÍTULO 3. DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA

Apenas se encontram representados o porta substratos e os pulverizadores no grupo mecânico, por serem os elementos principais. Ainda assim, os restantes serão posteriormente referenciados.

### 3.2. Sistema Elétrico

O sistema elétrico, tal como demonstra a Figura 3.1, é constituído por um microcomputador, uma placa de relés e as válvulas, e um motor de passo com a respetivo *driver*. A tabela 3.1 representa estes componentes, bem como as suas características elétricas, nomeadamente tensões e correntes de funcionamento.

**Tabela 3.1** - Tabela dos componentes elétricos com as suas respetivas tensões e correntes de funcionamento.

Componente	Quantidade	Tensão (V)	Corrente (A)
Raspberry pi 3 B+	1	5	2.50
Placa de Relés	1	5 – 12	0.015
ULN 2003 driver	1	5 – 12	0.30
Step motor	1	12 – 24	0.14
Válvulas	7	12	2
Fonte de tensão	2	12	2
Fonte de tensão	1	5.25	2

Sendo o sistema automatizado, apenas é necessária a inicialização de uma simples interface através do microcomputador, que será seguidamente descrita. Os relés são conectados ao microcomputador e são responsáveis pela ativação, ou não, das válvulas, assegurando a precisão do tempo de pulverização. O *driver ULN 2003* é responsável pela conversão do sinal digital do microcomputador em analógico que é de seguida enviado para o motor passo a passo.

Nas próximas subsecções, encontram-se individualmente descritos cada um dos componentes, sendo a sua escolha justificada e as suas especificações detalhadas.

#### 3.2.1. Raspberry pi

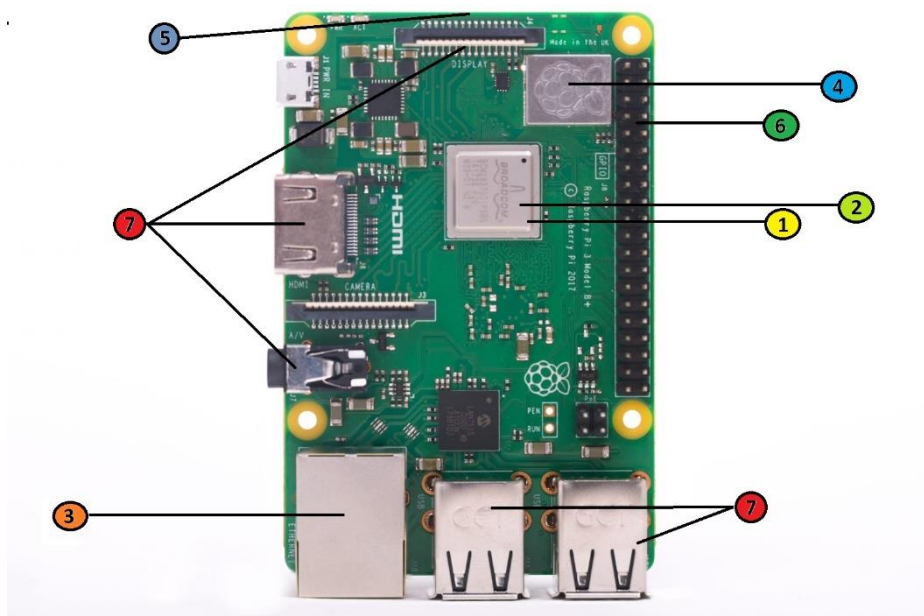
Para controlo de todo o sistema elétrico optou-se pelo uso de um microcomputador raspberry pi, especificamente o modelo 3 B+. O Raspberry pi é um microcomputador desenvolvido pela empresa *The Raspberry pi Foundation*, que tem como base o funcionamento de um computador comum e acessível o que o torna interessante para o desenvolvimento de automatismos [36].

Inicialmente pensou-se usar o microcontrolador Arduino devido à vasta gama de produtos compatíveis e à sua acessibilidade, descartando-se mais tarde esta hipótese. No Raspberry pi, a linguagem usada é *Python*, facilitando assim a sua programação tanto a nível de interface como



### CAPÍTULO 3. DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA

do sistema em si. Foi escolhido o Raspberry pi 3 B+ (Figura 3.2) que é um dos modelos, desenvolvidos pela empresa, mais recentes que estão disponíveis no mercado. A escolha deste foi feita tendo em conta a sua performance.



**Figura 3.2** - Imagem adaptada do modelo 3 B+ do microcomputador Raspberry pi, com a numeração que se encontra legendada na tabela 3.2. Adaptado de [37]

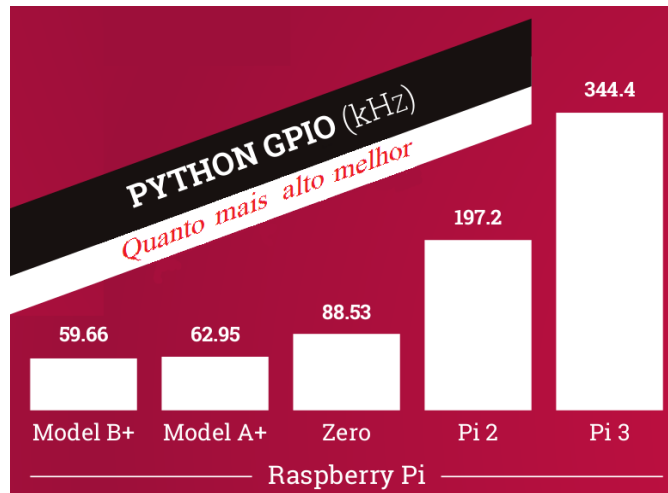
Na tabela 3.2 estão resumidas algumas das especificações do microcomputador Raspberry pi, sendo relevante realçar a sua GPIO, dado o número de *pins*. As restantes especificações estão disponíveis em [37].

Tabela 3.2 – Legenda da Figura 3.2 e especificações dos diferentes componentes do Raspberry pi 3 B+.

Raspberry pi 3 B+		
1	Processador	Broadcom BCM2837B0, Cortex-A53 (ARMv8) 64-bit SoC @ 1.4GHz
2	Memória Ram	1GB LPDDR2
3	Entrada	Gigabit Ethernet
4	Bluetooth	4.2
5	Armazenamento	Micro-SD
6	GPIO	40 <i>pins</i>
7	Portas	HDMI, 3.5 mm vídeo-audio analógico, 4 x USB 2.0, porta para conectar ecrã tátil

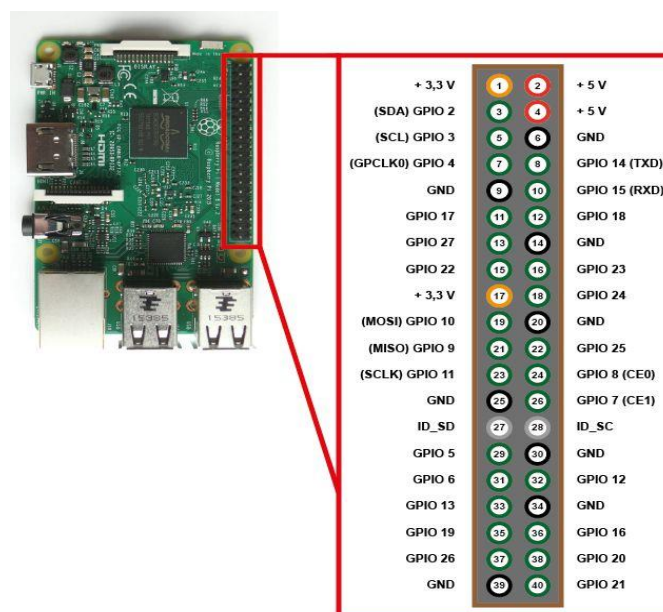
## CAPÍTULO 3. DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA

Todas estas especificações não são imperativas para o desenvolvimento deste projeto, ou seja, o sistema em si não requer elevada capacidade por parte do processador. Porém, segundo estudos realizados pelo fabricante, este modelo providencia a maior frequência de sinal de saída, tal como está representado na Figura 3.3, evitando assim problemas de processamento de informação que poderiam atrasar o tempo de resposta do sistema.



**Figura 3.3** – Imagem adaptada do gráfico de valores obtidos da frequência de saída dos diferentes modelos de Raspberry pi. Adaptado de [36].

O GPIO (*general-purpose input/output*), corresponde às entradas ou saídas digitais [36] da placa do microcomputador, que vão ser utilizadas para comando e leitura. Estas entradas/saídas estão todas limitadas a 3,3 V e a 50 mA, quer seja para saída ou entrada. Para além destes e como pode ser observado na Figura 3.4, existem os terminais de alimentação que fornecem 5 V ou 0 V (terra).

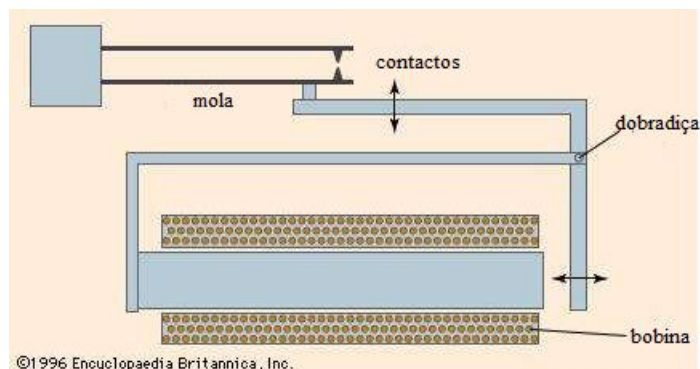


**Figura 3.4** – Identificação da configuração dos pins de entrada e saída do Raspberry pi. Adaptado de [38].

## CAPÍTULO 3. DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA

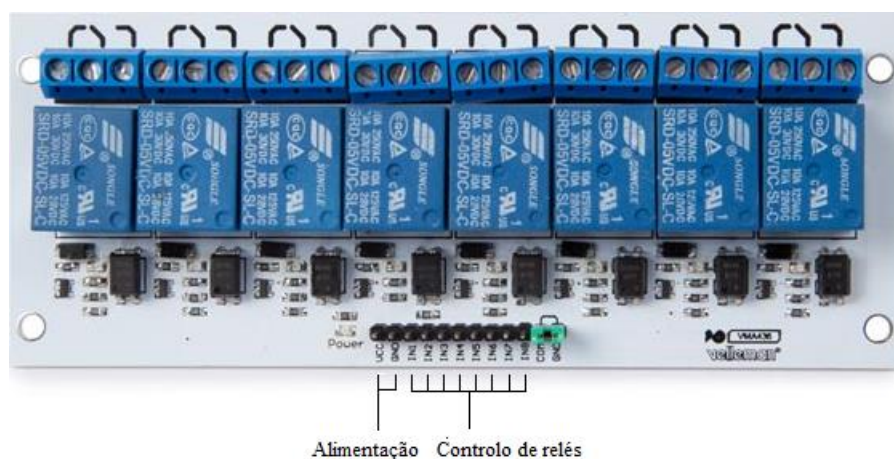
### 3.2.2. Placa de Relés

O relé utilizado usa o princípio do solenoide para abrir ou fechar um circuito. Ao ser alimentado com uma dada tensão e corrente, este liga os contactos que estavam anteriormente desligados por ação do campo magnético fornecido pela passagem de corrente numa bobina. Quando o fornecimento de corrente é cortado, a bobina desliga e os contactos voltam à posição inicial desligando-se, como pode ser observado pela Figura 3.5.



**Figura 3.5** – Ilustração adaptada dos elementos de um Relé. Adaptado de [39].

Neste projeto foi usada uma placa de oito relés da *Velleman* VMA436 (Figura 3.6) devido às suas tensões e correntes de controlo serem compatíveis com microcontroladores como o Raspberry pi. As especificações da placa de relés, estão disponíveis em [40] e as mais relevantes demonstradas na tabela 3.3.



**Figura 3.6** – Módulo de 8 Relés Velleman VMA436. Adaptado de [41].

## CAPÍTULO 3. DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA

**Tabela 3.3** - Especificações do módulo de relés VMA436 consultadas em [40]

Velleman VMA436	
Tensão de controlo de entrada	5-12 VDC
Corrente de controlo de entrada	5 – 25 mA
Tensão de saída	30 VDC
Corrente de saída	10 A

### 3.2.3. Válvulas solenoides

Uma válvula solenoide é uma válvula comandada por um solenoide. O solenoide, ao ser energizado, aciona a válvula permitindo a passagem de caudal, funcionando assim como uma válvula automática [42]. As especificações das válvulas usadas (Figura 3.7) estão disponíveis em [43], das quais as mais relevantes para o dimensionamento do projeto estão representadas na tabela 3.4. De notar que o seu tempo de resposta conjugado é aproximadamente meio segundo, sendo este consideravelmente responsável por discrepâncias no tempo de pulverização. No entanto, como mais tarde será demonstrado, este não é o único fator que influencia o tempo de pulverização. Sendo a sua tensão de atuação de 12 V, foi necessário usar uma fonte de alimentação diferente da dos restantes componentes.

**Tabela 3.4** – Especificações da válvula solenoide VMA422 disponíveis em [43].

Válvula solenoide VMA422	
Diâmetro da entrada - saída	8 mm
Pressão de funcionamento	0.02 a 0.8 MPa (0.2 a 8 bar)
Temperatura de funcionamento	1 °C a 60 °C
Tempo de resposta (aberto)	0.15 segundos
Tempo de resposta (fechado)	0.3 segundos
Tensão de atuação	12 VDC
Ligação	guia de 6.3 mm

As válvulas escolhidas são normalmente fechadas. Optou-se por estas válvulas (VMA422), dadas as suas especificações referidas na tabela 3.4. A sua pressão de trabalho, que coincide com as pretendidas para os testes (2.5-3.5 bar), e a sua acessibilidade, favoreceram a sua escolha. No entanto, o facto de serem válvulas de água facilitaram a origem de fugas internas, como veremos mais adiante.



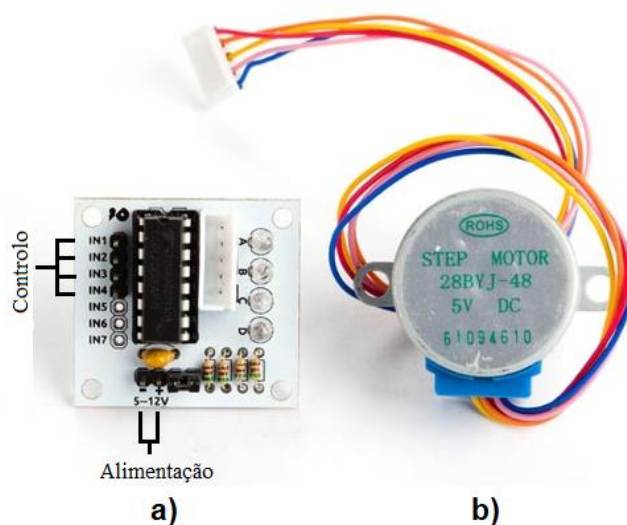
**Figura 3.7** – Imagem da Válvula solenoide VMA422 adaptado de [44].

### 3.2.4. Motor de passo e *driver* ULN2003

Inicialmente, para movimentar o porta-substratos, foi usado um motor de passo unipolar 28BYJ-48 (b) na Figura 3.8) e a placa controladora ULN2003 da Velleman (a) na Figura 3.8). O motor passo-a-passo, tal como o nome indica, tem a capacidade de “traduzir mudanças de excitação comutada em incrementos de posição do rotor precisos” [44], denominados por passos.

A placa controladora, anteriormente referenciada, permite a ligação direta aos portos do Raspberry pi devido à compatibilidade das tensões de controlo. Contém também, a alimentação do motor, luzes de controlo e conector de ligação ao motor.

Como já foi referido, o motor 28BYJ-48 é unipolar, o que quer dizer que as correntes produzidas são unidirecionais [44]. As suas especificações podem ser consultadas em [45], embora as mais relevantes para o projeto estejam descritas na tabela 3.5.



**Figura 3.8** – Imagem da placa controladora (a)) e do motor 28BYJ-48 (b)). Adaptado de [46].

## CAPÍTULO 3. DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA

De salientar, que mais tarde este motor foi trocado por outro mais potente, mudando apenas o código para o número de passos correto.

**Tabela 3.5** – Especificações relevantes do motor passo-a-passo retiradas de [45].

Motor passo-a-passo 28BYJ-48	
Tensão de funcionamento	5 V
Número de fases	4
Rácio e variação de velocidade	1/64

### 3.3. Sistema mecânico

Para além dos constituintes afixados no esquema da Figura 3.1, outros foram desenhados, desenvolvidos e alguns adquiridos. Na tabela 3.6, estão listados os constituintes do sistema mecânico que serão descritos nas próximas subsecções.

**Tabela 3.6** – Lista dos constituintes do sistema mecânico.

Sistema mecânico	Quantidade
Caixa de inox	1
Veio	1
Chumaceira	2
Porta substratos	1
Polia dentada	2
Correia dentada	1
Pulverizador	5
Suporte de pulverizador de pulverização	5

#### 3.3.1. Porta substratos

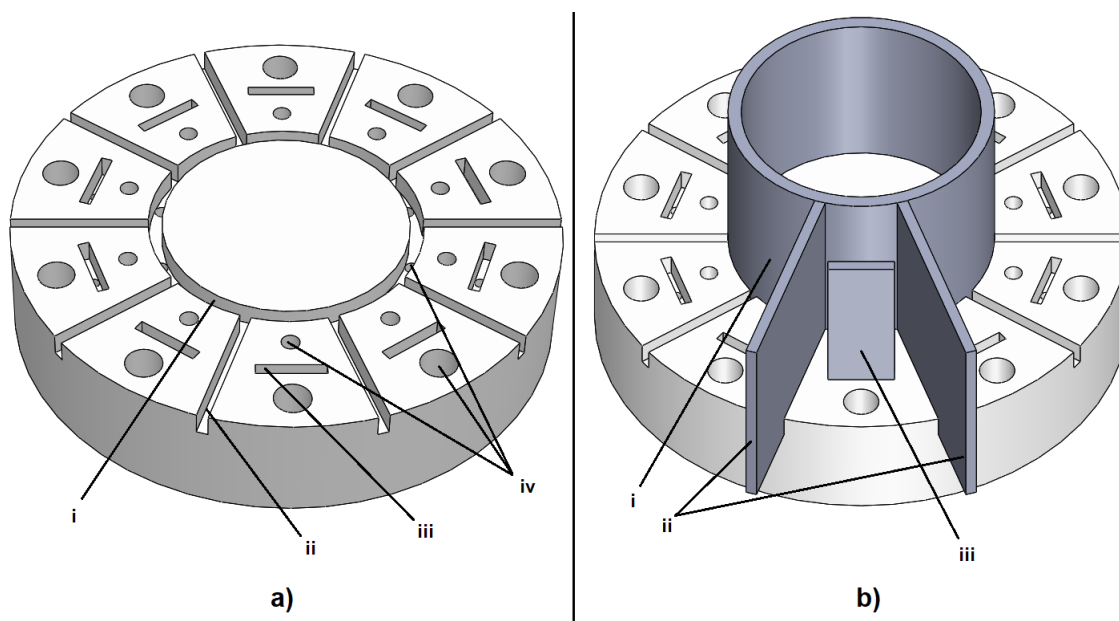
Na Figura 3.9 encontra-se esquematizado o porta substratos desenvolvido. Este foi selecionado de entre diferentes possibilidades. Inicialmente pensou-se num sistema linear, com duas opções: um porta substratos estático e pulverizadores móveis ou vice-versa. Esta hipótese foi descartada, porque um dos objetivos do sistema seria a minimização das dimensões, sem prejuízo do desempenho do sistema. De facto, uma configuração linear com dez substratos iria ocupar mais espaço e a única possibilidade de reverter este problema seria complicar mais o sistema. Foi então pensado numa geometria circular onde os substratos giram numa plataforma circular, por forma a posicionarem-se em frente do pulverizador requerido. Esta configuração permitiu o uso de 10 substratos em simultâneo dispostas ao longo de uma plataforma giratória de 120 mm de diâmetro. O número de substratos foi escolhido por não ser necessário um número elevado de substratos por experiência e, pelo facto de, sabendo que o porta substratos iria circular de substrato em substrato, o número dez iria facilitar mais tarde na programação do motor passo-



## CAPÍTULO 3. DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA

a-passo.

Para evitar contaminação dos substratos teve-se o cuidado de colocar uma proteção lateral (ii de b) da Figura 3.9) para cada uma. As posições destas foram calculadas tendo em conta o ângulo de posição dos substratos, ficando, portanto, igualmente espaçadas. Mais adiante, será justificado, como o posicionamento dos substratos, influenciou o posicionamento dos restantes componentes.



**Figura 3.9** – Vistas em perspetiva do porta substratos desenhado em *SolidWorks*. Em a) estão legendados os furos e as ranhuras: i – Ranhura para proteção central; ii – Ranhura da proteção lateral; iii – Ranhura para colocar substrato; iv – Furos de escoamento do excedente de solução. Em b) estão legendadas as proteções e a lamela: i – Proteção central circular; ii – Proteções laterais; iii – Substrato.

Tal como pode ser observado na Figura 3.9, ao lado das ranhuras (iii de a) da Figura 3.9) que fixam as substratos encontram-se as outras ranhuras (ii de a) Figura 3.9), onde são colocadas as proteções laterais (ii de b) Figura 3.9), para evitar que haja contaminação de substrato de substratos vizinhas no momento de pulverização de cada substrato. O objeto circular concêntrico ao porta substratos (i de b) da Figura 3.9), tem a mesma funcionalidade que as proteções laterais, mas neste caso para as substratos que ficam atrás da região de pulverização, isto assegura que o processo seja o mais limpo possível. Todos os furos existentes no porta substratos (iv de a) da Figura 3.9), servem para o escoamento do aerossol remanescente. Esta peça foi maquinada em plástico para evitar contaminação dos substratos e pelo facto de ser mais facilmente trabalhada num torno. Caso fosse em metal, este poderia ser corroído pelas soluções e os óxidos acabariam por contaminar os substratos.

### 3.3.2. Caixa, veio e chumaceiras

Como suporte de todo o sistema, foi usada uma caixa metálica. O porta substratos assenta num veio que passa pelo seu centro. O veio assenta sobre duas chumaceiras que o fixam à caixa.

### 3.3.3. Polias e corrente

A transmissão é feita através duma correia dentada que liga através de polias dentadas o veio do porta substratos ao veio do motor. As polias foram escolhidas face ao diâmetro do veio trabalhado por forma a se ter uma relação de transmissão de 2:1 para garantir torque suficiente no veio do porta substratos. A correia dentada, foi consequentemente escolhida face aos perímetros das polias dentadas e da distância máxima entre estas, dado a obrigatoriedade de permanecerem montadas no interior da caixa. As medidas das polias estão disponíveis em [46], cujas referências para a polia dentadas do motor e polia do veio são respetivamente, 21 AT 5 12, 21 AT 5 24.

### 3.3.4. Pulverizadores de aerografia

Pretendia-se arranjar uma solução económica de um bico de pulverização que contivesse o reservatório de vidro para não haver contaminação das soluções usadas e que este estivesse situado na parte inferior do pulverizador. Foram então escolhidos pulverizadores de ação simples, modelo D-180 da Dismoer exposto na Figura 3.10 e foram adquiridos cinco pulverizadores. A preferência por pulverizadores de ação simples foi influenciada pela simplicidade de pulverização associada. Enquanto que outros pulverizadores regulam a quantidade de solução pulverizada através da deslocação de um gatilho, que complicaria o sistema, os de ação simples são regulados externamente. Assim sendo, para a pulverização é escolhida uma abertura específica do bico e é acionado no gatilho para cada pulverização. Neste sistema, estes gatilhos foram presos com fita cola, de modo a que os pulverizadores fossem controlados apenas pelo acionamento das válvulas. As especificações destes estão disponíveis em [47].



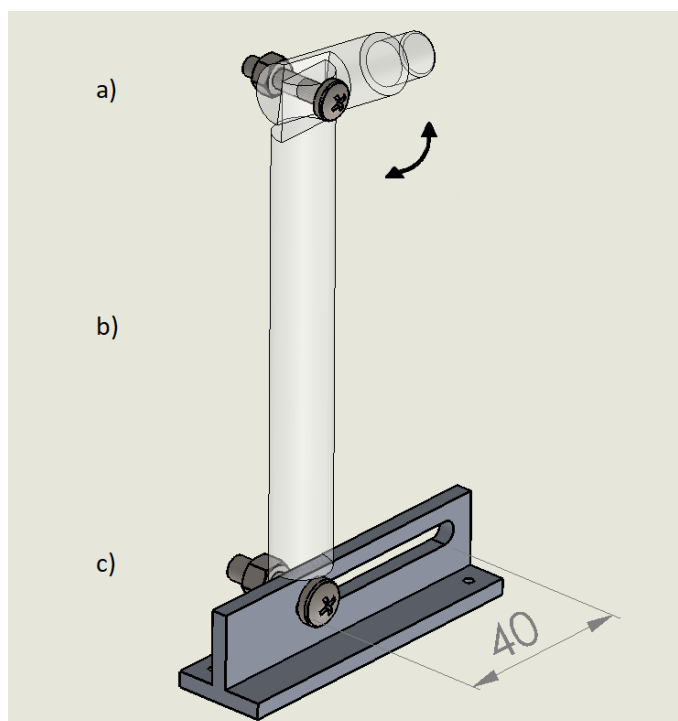
**Figura 3.10** – Pulverizador D-18 da Dismoer de ação simples usada no projeto. Adaptado de [47].



## CAPÍTULO 3. DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA

### 3.3.5. Suporte dos pulverizadores

Foram desenhados, ver anexo A, e posteriormente desenvolvidos os suportes e os encaixes para os pulverizadores na oficina do Departamento de Física. As medidas dos suportes foram escolhidas de modo a que o bico de pulverização ficasse centrado com o substrato e, inclusive, com a possibilidade de alterar a distância dos bicos aos substratos. Ou seja, o rasgo da peça de alumínio ((c) na Figura 3.11), permite a deslocação do suporte vertical ((b) na Figura 3.11) em 40 mm, o que promove uma distância máxima ao substrato de 80 mm e 40 mm de mínima. O encaixe do suporte ao pulverizador ((a) na Figura 3.11) permite ainda a inclinação desta face ao substrato, proporcionando assim, uma pulverização mais perpendicular, visto que o bico de pulverização é inclinado em relação à pulverizador.



**Figura 3.11** – Suporte dos pulverizadores concebido em *SolidWorks*, a medida indicada está em milímetros.

### 3.3.6. Suporte do motor

Para imobilizar o motor na caixa e colocá-lo a uma altura pretendida, foi feito um suporte em chapa. Este foi colocado de forma a que o eixo do motor estivesse paralelo ao veio. O seu desenho técnico encontra-se nos anexos A.

### 3.3.7. Compressor

Para fornecimento de ar comprimido, foi adquirido um compressor pneumático Kevin Line de 24 L de capacidade. As suas especificações estão disponíveis em [48].



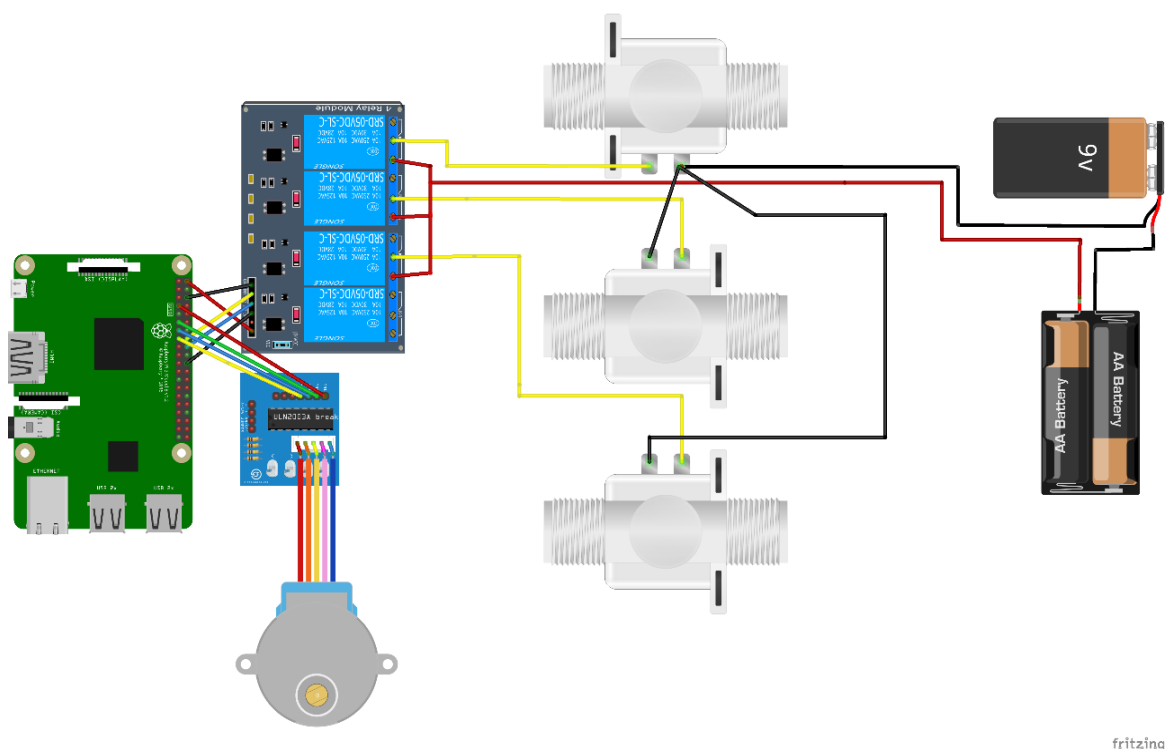
## MONTAGEM EXPERIMENTAL

Neste capítulo é descrita a montagem e teste de todo o sistema. Os testes de alguns componentes, anteriormente apresentados, tanto os correspondentes ao sistema elétrico como ao sistema mecânico, são sucintamente descritos, bem como o motivo da sua montagem. É também detalhadamente listado o programa desenvolvido para a automatização do sistema.

### 4.1. Montagem do sistema elétrico

Inicialmente, para testes de programação, o Raspberry pi foi montado com os restantes componentes conforme representado no esquema na Figura 4.1.

Como já foi referido no material do sistema elétrico, o Raspberry pi tem alimentação de 5,25 V e 2 A. A GPIO deste, disponibiliza a saída de um potencial de 5 V, suficiente para a alimentação da placa dos relés. No entanto, para assegurar a disponibilidade de corrente para o funcionamento do motor de passo, foi utilizada uma fonte de alimentação externa. Alimentação esta que é feita na própria placa controladora ULN2003a, mas não está demonstrada na Figura 4.1. As válvulas solenoides, tiveram também de ser alimentadas por fontes externas já que a sua tensão trabalho é de 12 Vdc. A fonte de 12 V de pilhas é apenas para ilustrar as ligações feitas entre as válvulas e os seus potenciais, sendo esta na realidade um transformador, como listado na tabela 3.1.



**Figura 4.1** - Circuito experimental da componente elétrica do sistema desenhado em *fritzing*.

### 4.1.1. Ligação do motor de passo

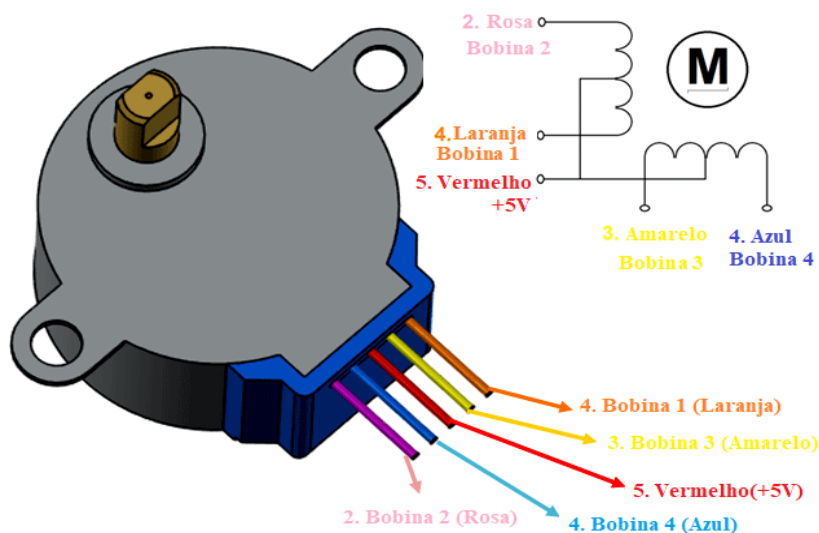
As saídas digitais GPIO 4, GPIO 17, GPIO 27 e GPIO 22 foram ligadas às entradas da placa UCN2003a IN1, IN2, IN3 e IN4, respetivamente. A saída da mesma placa foi ligada ao motor 28BYJ-48, através da ficha compatível, e foi alimentada por uma fonte externa de 5V, 1.2 A. Este motor foi usado para os testes do programa desenvolvido em python, que será explicado à *posteriori*.

Como é possível observar-se através da Figura 4.2, quatro dos cabos provenientes do motor unipolar estão ligados às extremidades de duas bobinas diferentes, sendo o quinto a ligação entre o centro das duas. Embora não tenha sido este o motor a ser usado para o protótipo final devido ao seu baixo torque, a compreensão do seu funcionamento foi relevante para os testes de outros motores com a mesma placa controladora.

Foram testados outros quatro motores disponíveis no laboratório para os quais as especificações não foram encontradas, tendo sido escolhido o motor que conseguiu movimentar o porta substratos. Ao contrário do 28BYJ-48, o motor unipolar escolhido como substituto tinha seis fios, dos quais quatro correspondiam às extremidades das bobinas e os outros dois dos seus centros. Para identificar a que ligações e bobinas correspondiam cada fio, foi feita a medição da resistência entre cada um destes. Podendo variar, as resistências de cada bobina para este tipo de motores são, normalmente, de 150  $\Omega$ . Portanto, logicamente, a resistência entre um fio do centro de uma bobina e um de uma extremidade é de metade, ou seja, de aproximadamente 75

## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

Ω. Para fios de bobinas diferentes, a resistência é aproximadamente infinita, ou seja, não estão ligadas entre si. Assim sendo, foi possível a identificação de cada um dos fios, dos quais os dois provenientes dos centros destas foram soldados de modo a obter a configuração para 5 fios. Seguindo a lógica sequencial demonstrada na Figura 4.2, foi possível fazer o controlo do motor.



**Figura 4.2** - Esquema da sequência de ligação da ficha do motor 28BYJ-48 adaptado [50].

### 4.1.2. Ligação das válvulas e relés

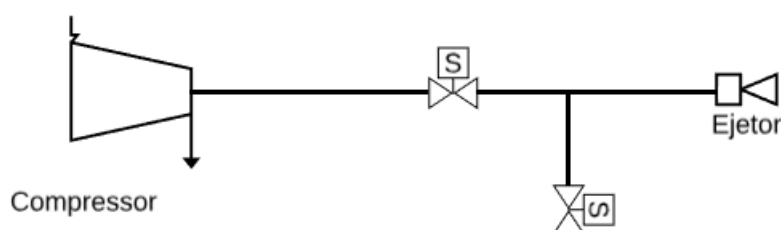
As ligações à placa de relés foram feitas pelas saídas digitais GPIO 23, 24, 25, 5, 6, 13, 19 às entradas IN1 - IN7 respetivamente. A alimentação desta foi feita nos *pins* 2 (5V) e 6 (Ground).

Cada uma das válvulas foi ligada a um só relé conforme representado na Figura 4.1 e foram ligadas entre si para uma só fonte de alimentação. Apenas se encontram representadas três válvulas e uma placa de quatro relés, para que o esquema (Figura 4.1) das ligações entre componentes elétricos seja o mais perceptível possível. No entanto, como já afirmado, foi usada uma placa de 8 relés com ligações às sete válvulas através das saídas referidas.

Assim como com todos os outros componentes, a escolha das sete válvulas teve um motivo. No mínimo eram necessárias cinco válvulas, visto que foram usados cinco pulverizadores, porém, para funcionamento correto do sistema, tiveram que ser adquiridas mais duas. Isto porque quando foram iniciados os testes de apenas um pulverizador, observou-se que sempre que se acionava a válvula durante um determinado tempo, após o seu fecho, o pulverizador continuava a pulverizar durante mais cinco segundos, podendo este tempo mudar consoante a pressão usada na linha. Isto devia-se ao facto da tubagem pós válvula provocar uma constrição do ar, impedindo assim que este fluísse no tempo desejado. Para ultrapassar este problema, foi ligada uma segunda válvula à atmosfera, com o intuito de provocar a despressurização da tubagem (Figura 4.3). Esta

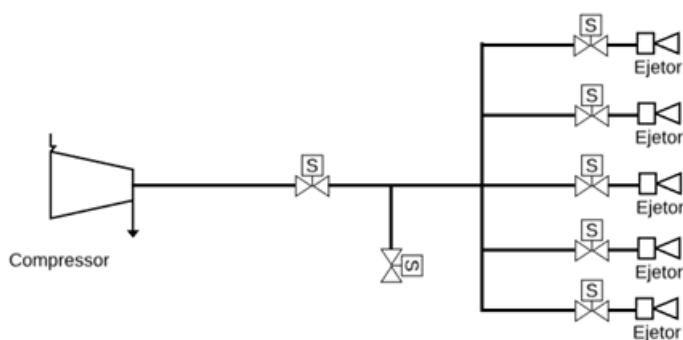
## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

válvula encontra-se normalmente fechada e é apenas aberta quando a primeira válvula é fechada, permitindo assim que apenas o ar que permaneça na tubagem após a primeira válvula fosse retirado. Portanto, para cada pulverização realizada, a primeira válvula é ativada durante o tempo de pulverização desejado e é desligada/fechada imediatamente após este. Após o seu fecho, a segunda válvula é ativada para libertar o ar presente nas tubagens, evitando assim que este seja ejetado através do pulverizador.



**Figura 4.3** – Esquema do sistema de teste de pulverizador.

Na montagem do sistema final, seguiu-se a mesma linha de raciocínio, tendo, no entanto, que se adicionar mais uma válvula para além das responsáveis pelo controlo individual de cada um dos pulverizadores. O esquema deste sistema encontra-se ilustrado na Figura 4.4. Para cada pulverização, é ativada (aberta) a primeira válvula e a que corresponde ao pulverizador que se pretende usar durante o tempo pretendido. Tal como procedido nos testes de um pulverizador, no final deste tempo de pulverização, apenas a primeira válvula é desligada (fechada) e a que se encontra ligada à atmosfera é ligada para retirar o ar presente nas tubagens. Após o escoamento do ar, tanto a válvula atmosférica como a do pulverizador são desligadas.



**Figura 4.4** – Esquema do sistema final do compressor, válvulas e pulverizadores.

### 4.2. Programação do sistema automático

O objetivo de programar o microcontrolador Raspberry pi, é proporcionar a funcionalidade automática a este sistema. Pretende-se, portanto, que este funcione dependentemente de seis variáveis: número de substratos, tempo de pulverização, número de camadas, lavagem ou não, tempo de espera entre cada passagem de pulverizador e número de pulverizações. Para facilitar, resumir e introduzir o que será minuciosamente exposto da seção de automatização do sistema, foi criado um diagrama de fluxo que se encontra representado na Figura 4.5.

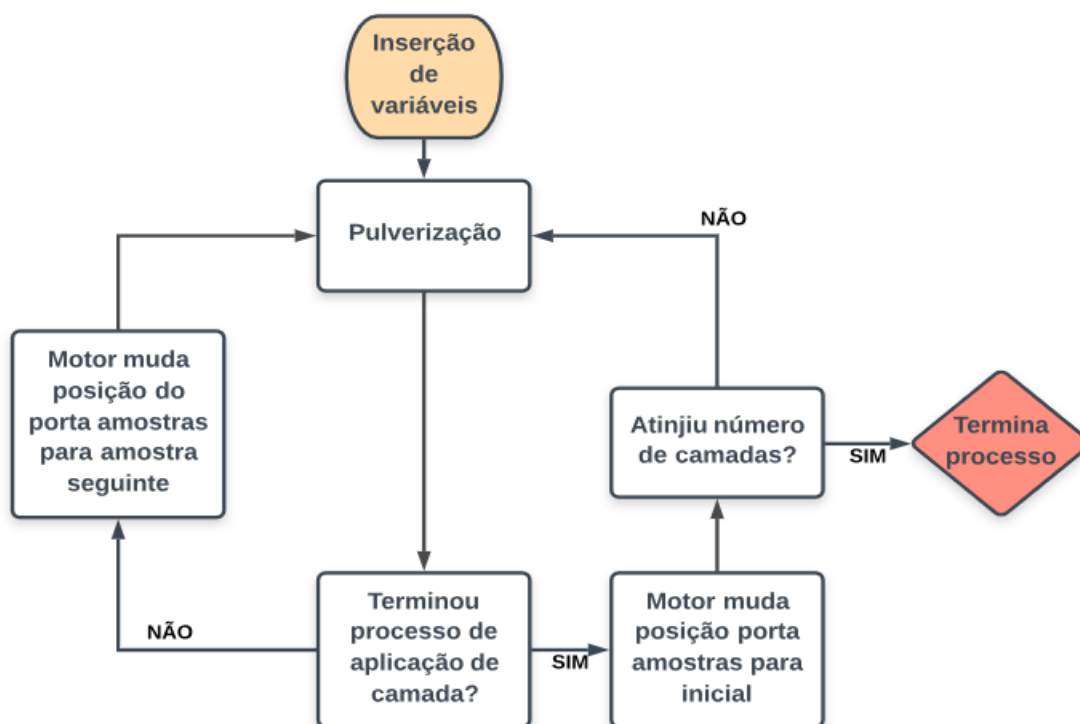


Figura 4.5 – Diagrama de fluxo simplificado do funcionamento do sistema.

#### 4.2.1. Inicialização

O porta substratos tem a capacidade de carregar 10 substratos ao mesmo tempo, no entanto, para uso futuro deste equipamento, não se assegura a necessidade de realizar a experiência com 10 substratos. Sendo um prato giratório, não poderá executar a mesma rotação com número de substratos diferentes, caso contrário levaria a um desperdício de tempo e soluções. Assim sendo, consoante o número de substratos colocadas manualmente pelo utilizador, o motor vai executar os movimentos necessários para otimizar o tempo de duração. Esta programação será detalhadamente clarificada adiante.

## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

---

A segunda variável é o tempo de pulverização. O utilizador coloca manualmente o tempo de pulverização dos substratos e o programa automaticamente define que todas as pulverizações feitas terão aquele tempo. No que diz respeito ao número de camadas, o utilizador coloca o número de camadas que pretende, tecnicamente denominadas como bicamadas porque corresponde a duas camadas de polieletrólitos diferentes, e o programa automaticamente define o número de vezes que tem de repetir o processo até atingir o número pretendido. Tem ainda a opção de remover, ou não, a etapa de lavagem, a escolha do tempo de espera entre cada pulverização e também o número de pulverizações para cada etapa. Na Figura 4.6, encontra-se a primeira parte do código que diz respeito à inicialização das variáveis e da preparação de ativação dos pins a serem usados na montagem.

```
1 import RPi.GPIO as GPIO
2 import time
3 from tkinter import *
4
5 GPIO.setmode(GPIO.BOARD)
6
7 ControlPin = [29,31,33,37,7,11,13,15,16,18,22]
8
9 for pin in ControlPin:
10     GPIO.setup(pin,GPIO.OUT)
11     GPIO.output(pin,0)
12
13 quarto = 10
14 channel = 7
15 channel2 = 11
16 channel3 = 13
17 channel4 = 15
18 channel5 = 16
19 channel6 = 18
20 channel7 = 22
21 camadas1 = 0
22 n = 0
23
24 global count
25
26 count = 0
27 a = 0
28 b = 0
29 c = 0
```

Figura 4.6 – Código de Inicialização de variáveis e preparação de ativação dos *pins*.

### 4.2.2. Definição das funções

Na Figura 4.7 e 4.8 está afixado o código responsável pela definição das funções responsáveis pela ativação das válvulas, ou seja, pela componente de pulverização. Estão apenas representadas as funções que abrem/fecham as válvulas, ao ser enviada a informação para a respetiva saída digital que está ligada a cada relé. As funções que definem o movimento do motor são as que estão presentes na Figura 4.9 e estão sucintamente explicadas mais adiante.

Verificou-se que eram necessários 50 ciclos para que o motor desse uma volta completa. Ou seja, o terceiro ciclo for da Figura 4.9 percorre as sublistas de uma das listas dessa mesma figura, como por exemplo a “seqf” (usada no código), e envia o sinal 1, ou 0, através de um dos 4 pins do



## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

Raspberry pi. Quando se completam as quatro iterações do terceiro ciclo for, o motor dá o que pode ser denominado como um passo, ou seja, cada sublista da lista “seqf” representa um passo.

```
33 #Válvula entrada de ar
34 def valvula1_on():
35     GPIO.output(channel, GPIO.HIGH)
36
37 def valvula1_off():
38     GPIO.output(channel, GPIO.LOW)
39
40 #Válvula de escape
41 def valvula2_on():
42     GPIO.output(channel2, GPIO.HIGH)
43
44 def valvula2_off():
45     GPIO.output(channel2, GPIO.LOW)
46
47 #Válvula de solução catiónica
48 def valvula1c_on():
49     GPIO.output(channel3, GPIO.HIGH)
50
51 def valvula1c_off():
52     GPIO.output(channel3, GPIO.LOW)
53
54 #Válvula de Lavagem
55 def valvula2l_on():
56     GPIO.output(channel4, GPIO.HIGH)
57
58 def valvula2l_off():
59     GPIO.output(channel4, GPIO.LOW)
```

Figura 4.7 – Código de definição das funções de fecho e abertura das válvulas.

```
61 #Válvula de solução aniônica
62 def valvula3a_on():
63     GPIO.output(channel5, GPIO.HIGH)
64
65 def valvula3a_off():
66     GPIO.output(channel5, GPIO.LOW)
67
68 #Válvula de Lavagem
69 def valvula4l_on():
70     GPIO.output(channel6, GPIO.HIGH)
71
72 def valvula4l_off():
73     GPIO.output(channel6, GPIO.LOW)
74
75 #Válvula de secagem
76 def valvula5_on():
77     GPIO.output(channel7, GPIO.HIGH)
78
79 def valvula5_off():
80     GPIO.output(channel7, GPIO.LOW)
```

Figura 4.8 – Código de definição das funções do fecho e abertura das restantes válvulas.

Pretendia-se que o motor executasse o movimento do porta substratos correspondente a uma rotação de 36°, correspondente a 1/10, para a troca de substrato. Como é usada uma relação de transmissão 2:1, o motor teria que executar o movimento de 1/5 de uma volta completa para criar a transição de substrato do porta substratos. Foi então atribuído o valor de 10 à variável “quarto”, como pode ser observado na inicialização do código (Figura 4.6).

Para a função do movimento contrário (“stepmotorcr”), é apenas necessário predefinir a leitura das listas no sentido contrário.

```
83 #fullstepping
84 seqf = [ [1,1,0,0], [0,1,1,0], [0,0,1,1], [1,0,0,1] ]
85 #halfstepping
86 seq = [ [1,0,0,0], [1,1,0,0], [0,1,0,0], [0,1,1,0], [0,0,1,0], [0,0,1,1], [0,0,0,1], [1,0,0,1] ]
87 #singlephasesstepping
88 seqs = [[1,0,0,0],[0,1,0,0],[0,0,1,0],[0,0,0,1]]
89
90
91 def steppmotorr(quarto):
92     for i in range(quarto):
93         for halfstep in range(4):
94             for pin in range(4):
95                 GPIO.output(ControlPin[pin], seqf[halfstep][pin])
96                 time.sleep(0.01)
97
98 def steppmotorcr(quarto):
99     for i in range(quarto):
100         for halfstep in range(3,-1,-1):
101             for pin in range(3,-1,-1):
102                 GPIO.output(ControlPin[pin], seqf[halfstep][pin])
103                 time.sleep(0.01)
104
```

**Figura 4.9** – Código de definição das listas e das funções de movimento do motor em sentido horário e anti-horário.

As listas de *fullstepping*, *halfstepping* e *singlephasesstepping* são os conjuntos de listas de ativação de bobines por sequência. O motor anteriormente referenciado contém quatro bobines que são ativadas numa dada sequência. Esta é escolhida consoante o torque/velocidade que se pretende. Existem, portanto, três formas diferentes de ativar as bobines, *singlephasesstepping*, *fullstepping* e *halfstepping*.

No *singlephasesstepping* as bobinas são ativadas individualmente em sequência. Sendo estas quatro bobinas, então os passos da sequência serão quatro também. Cada passo, neste caso em python será uma lista de quatro elementos, corresponde a uma bobina que será 1 ou 0, dependendo do passo em que esteja. Ou seja, no primeiro passo é ativada a primeira bobine, logo será [1,0,0,0], no caso do segundo passo da sequência [0,1,0,0] e assim sucessivamente até ao quarto.

No caso do *fullstepping* o número de passos será igual ao do *singlephasesstepping*, no entanto o número de bobines a serem ativadas por passo serão duas. Esta diferença permite o uso do máximo do torque do motor, ativando as bobinas com a lista “seqf” na linha onze do código, mas requer mais energia e torna o processo mais lento.

Por último, o *halfstepping* consiste numa sequência de oito passos que pode ser vista na linha catorze do código que não proporciona tanto torque, mas consegue promover um movimento do motor mais rápido que o *fullstepping*. Para além da velocidade, este método consegue também aumentar a resolução para o dobro. Para o sistema foi escolhido o método de *fullstepping*, priorizando o torque. Para que não houvesse conflitos de algumas funções na execução da interface, foi criada uma função à parte (Figura 4.10).

## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

```
110 def desliga():
111     global y, n, camadas1, p
112
113
114     p = 0
115     time.sleep(esperas)
116     print('y=', y)
117
118
119     if lamelas > 1 and lamelas <= 10:
120
121         if y == (lamelas+3):
122             if ((10 - (lamelas + 3)) >= 0):
123                 stepmotorr(quarto*(10 - (lamelas + 3)))
124                 n = 0
125                 camadas1 += 1
126
127             if ((10 - (lamelas + 3)) < 0):
128                 stepmotorcr(abs(quarto*(10 - (lamelas + 3))))
129                 n = 0
130                 camadas1 += 1
131
132         if y != (lamelas + 3):
133             stepmotorr(quarto)
134             n += 1
135
136     if lamelas == 1:
137         if y != (lamelas + 3):
138             stepmotorr(quarto)
139             n += 1
140
141         if y == (lamelas+3):
142             stepmotorcr(quarto*4)
143             n = 0
144             camadas1 += 1
145
146
147     window.after(5, inicio)
```

**Figura 4.10** – Código correspondente à função desliga, responsável por a incrementação de um passo por parte do motor.

A função “desliga()” (Figura 4.10) é chamada, para a incrementação do passo seguinte com a movimentação do motor. Esta divide-se em dois casos. O primeiro caso de uma lamela e o segundo de superior a uma lamela e inferior a dez, que é o máximo da sua capacidade.

Considerando que “p” é a posição final da primeira lamela e “l” o número de lamelas colocadas no porta substratos, então:

$$p = l + 3, p \geq 0 \text{ e } l \in [0,10] \quad (4.1)$$

Para um número de substratos superior a 1, enquanto o primeiro substrato não atingir a posição final (lamelas + 3), é ativado o motor para incrementar um passo. Quando o processo de aplicação de uma camada estiver terminado, o porta substratos volta à posição inicial rodando o número de passos necessários. Este último movimento é feito por forma a que o motor execute o mínimo de passos possíveis. Considerando que “i” é o número de incrementos necessários para que as lamelas voltem às suas posições iniciais, então:

## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

---

$$i = 10 - p, \quad p \geq 0 \quad (4.2)$$

Caso “p” seja superior a dez, o motor roda em sentido anti-horário, caso contrário roda em sentido horário.

Para um número de substratos igual a um, a movimentação de lamela em lamela é igual ao do outro caso, no entanto, após a finalização da aplicação da camada, o motor executa sempre quatro passos no sentido anti-horário. A função que pode ser chamada de *main* é a *inicio()* (Figura 4.11). Esta é a responsável pelo início do sistema e a sua finalização.

Tendo em conta que o sistema de pulverização é constituído por cinco pulverizadores que, de forma a minimizar o tempo de duração e os gastos de soluções, são ativados consoante o número de substratos colocados. No programa, o número de passos está descrito como ‘n’, que nada tem a ver com os passos do motor, e ‘lamelas’ como número de substratos. Esta variável ‘n’ representa a transição de substratos, ou seja, quando o motor gira um quinto e por relação de transmissão o porta substratos roda um décimo, passando assim a lamela para a posição seguinte. As válvulas que controlam a distribuição de ar para os pulverizadores são ativadas consoante o número de substratos colocados e a condição de lavagem ou não. Caso o processo seja executado com lavagem dos substratos após a aplicação de cada solução, serão ativados os cinco pulverizadores. Caso contrário, apenas os dois pulverizadores de solução e de secagem serão ativados.

Tal como pode ser observado na Figura 4.11, a ativação dos pulverizadores é feita caso a variável “n” se encontre num determinado intervalo. Estes são, respetivamente, por ordem:

$$\begin{cases} n \leq l - 1 \\ n \in [1, l] \\ n \in [2, l + 1], \quad n \geq 0 \\ n \in [3, l + 2] \\ n \in [4, l + 3] \end{cases} \quad (4.3)$$

Ou seja, a ativação do primeiro pulverizador é dada segundo a primeira condição e assim por diante para os outros pulverizadores.

A primeira parte da função principal do código, Figura 4.11, refere-se apenas ao processo com lavagem, enquanto que a segunda parte, Figura 4.13, já se refere ao processo sem a etapa de lavagem. Este último foi dividido em dois casos: o de uma lamela e o de para mais que uma lamela. O motivo desta divisão foi pelo facto de, com apenas uma lamela e usando a lógica da primeira parte da função, quando a lamela passava para as posições dos pulverizadores de lavagem, neste caso para  $n = 1$  e  $n = 3$ , nada acontecia. Ou seja, quando esta estava na posição da pulverização do jato de lavagem, permanecia o mesmo tempo de pulverização que no caso de com lavagem, porém, neste caso, esta não era pulverizada. Isto originaria dois problemas. O primeiro é o tempo desperdiçado desnecessariamente na espera de algo que não vai ser realizado e o segundo pelo facto de haver algum aumento de pressão no interior das tubagens, facilitando assim o aumento

## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

das fugas. Para tal, foi desenvolvida uma função à parte, Figura 4.12, que promove a rotação do porta substratos em 72º, passando a substrato para o pulverizador correto.

```
183 # Start main loop
184 def inicio():
185     global y, x, camadas1, n, camadas, lamelas, pulv, lavagens, esperas, p, pulver
186     if camadas1 < camadas:
187         print('camadas =', camadas1)
188         if n < (lamelas + 4):
189             print('n =', n)
190             y = n
191             print(pulver)
192             if lavagens == 1:
193                 if p < pulver:
194
195                     valvula1_on()
196                     if n <= (lamelas - 1):
197                         valvula1c_on()
198                     if (n >= 1 and n <= lamelas):
199                         valvula2l_on()
200                     if (n >= 2 and n <= lamelas + 1):
201                         valvula3a_on()
202                     if (n >= 3 and n <= lamelas + 2):
203                         valvula4l_on()
204                     if (n >= 4 and n <= lamelas + 3):
205                         valvula5_on()
206
207                     print('p =', p)
208                     window.after(pulv, fecho)
209             if p >= pulver:
210                 window.after(5, desliga)
```

**Figura 4.11** – Primeira parte da função principal do código, responsável pela ativação das válvulas para o caso da produção ser feita com lavagem.

```
180 def desliga2():
181     global y, lamelas, quarto, n, camadas1, p
182     p = 0
183     if y != (lamelas + 1):
184         stepmotorr(quarto*2)
185         n += 1
186
187     if y == (lamelas + 1):
188         stepmotorcr(quarto*4)
189         n = 0
190         camadas1 += 1
191     window.after(5, inicio)
```

**Figura 4.12** – Código da função desliga2() responsável pela movimentação do porta substratos para o caso de apenas uma lamela sem lavagem.

Para o caso de o processo sem lavagem, como já referido, o raciocínio é o mesmo, retirando apenas a atuação dos pulverizadores de lavagem (segundo e quarto pulverizador), todos os outros procedem com a mesma lógica. Após cada etapa de pulverização é dado o fecho das válvulas através da função fecho().

## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

```
224 ▾ if lavagens == 0:
225 ▾     if lamelas == 1:
226 ▾         if p < pulver:
227 ▾
228 ▾
229 ▾         valvula1_on()
230 ▾         if n <= (lamelas - 1):
231 ▾             valvula1c_on()
232 ▾         if (n >= 1 and n <= lamelas):
233 ▾             valvula3a_on()
234 ▾         if (n >= 2 and n <= lamelas + 1):
235 ▾             valvula5_on()
236 ▾
237 ▾
238 ▾         window.after(pulv, fecho)
239 ▾
240 ▾     if p >= pulver:
241 ▾         window.after(5, desliga2)
242 ▾
243 ▾     if lamelas > 1:
244 ▾
245 ▾         if p < pulver:
246 ▾
247 ▾             valvula1_on()
248 ▾             if n <= (lamelas - 1):
249 ▾                 valvula1c_on()
250 ▾             if (n >= 1 and n <= lamelas):
251 ▾                 valvula2l_on()
252 ▾             if (n >= 2 and n <= lamelas + 1):
253 ▾                 valvula3a_on()
254 ▾             if (n >= 3 and n <= lamelas + 2):
255 ▾                 valvula4l_on()
256 ▾             if (n >= 4 and n <= lamelas + 3):
257 ▾                 valvula5_on()
258 ▾
259 ▾             print('p =', p)
260 ▾             window.after(pulv, fecho)
261 ▾         if p >= pulver:
262 ▾             window.after(5, desliga2)
```

Figura 4.13 – Segunda parte do código da função inicio() para a produção sem lavagem.

Respeitando a sequência de pulverização, segundo a técnica LBL, a movimentação do porta substratos ao longo da incrementação de passos pode ser simplificada demonstrada pelas Figuras 4.14 e 4.15. Apenas ilustrando os três primeiros pulverizadores em funcionamento e o caso de apenas um substrato (Figura 4.14) e de dois substratos (Figura 4.15), é possível compreender e generalizar para o restante leque de possibilidades.

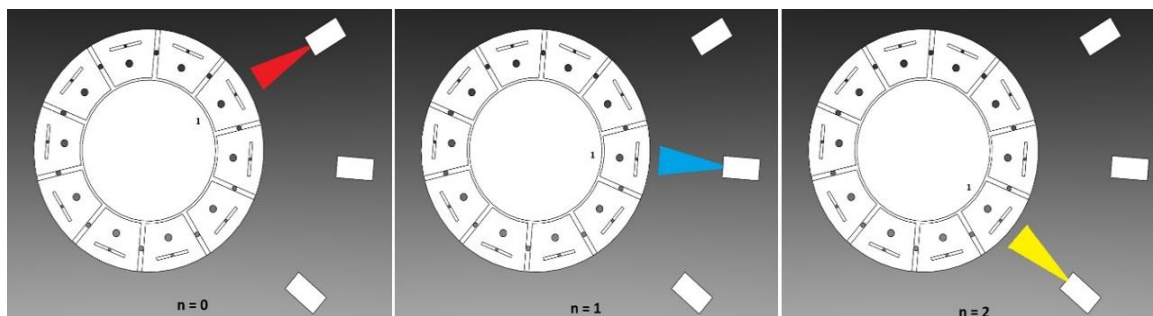
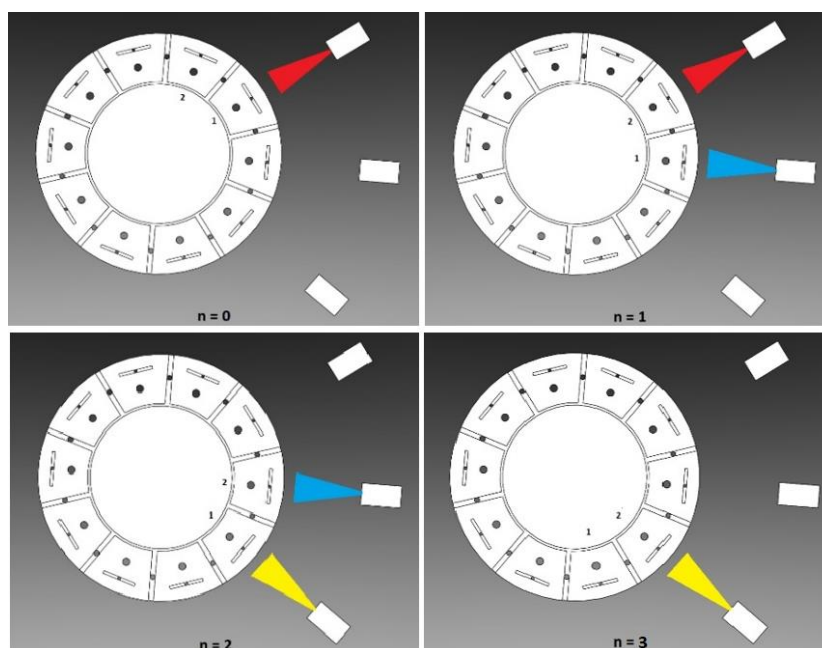


Figura 4.14 – Ilustração da sequência de pulverização de três pulverizadores para uma lamela em  $n = 0, 1$  e  $2$ .

## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

Imaginando o processo para apenas um substrato, Figura 4.14, este vai ser pulverizado por três pulverizadores como em qualquer outro caso, no entanto, enquanto um dos pulverizadores está a pulverizar, os outros dois estão fechados. Equivalente ao caso de ter dois substratos (Figura 4.11), em que para  $n = 0$ , apenas o primeiro pulverizador é ativado, para  $n = 1$  os dois são ativados, para  $n = 2$  apenas o segundo e o terceiro pulverizador são ativados e, por fim, para  $n = 3$ , apenas o terceiro é ativado.

A finalização do programa dá-se após a aplicação das camadas pretendidas, ou da interrupção por parte do utilizador.



**Figura 4.15** – Ilustração da sequência de pulverização de três pulverizadores para duas lamelas em  $n = 0, 1, 2$  e  $3$ .

### 4.2.3. Interface

Para controlo do sistema, foi criada uma interface entre o operador e o controlador do sistema, onde é possível a introdução das variáveis. Esta interface foi criada através do pacote *tkinter*, sendo uma simples janela com vários botões e caixas de introdução de texto (Figura 4.16).

Em cada caixa de texto é colocado o número pretendido da variável assinalada e posteriormente confirmada através do botão *OK*. Esta ação inicializa as variáveis a serem usadas na função *inicio()* (Figura 4.9 e 4.10) com os valores colocados.

O botão *START* inicia o sistema, segundo as variáveis colocadas. O botão *STOP* interrompe o sistema colocando as saídas digitais do Raspberry pi a *LOW*. O *RESET* atribui o valor zero a todas as variáveis. Finalmente, o botão *EXIT* desliga qualquer saída de sinal da GPIO e fecha a janela. O código da interface está disponível nos anexos.

Camadas:	0	OK	START
Lamelas:	0	OK	
Tempo:	0	OK	STOP
Lavagem:	0	OK	RESET
Espera:	0	OK	EXIT
Pulver	0	OK	bicamadas:

**Figura 4.16** – Interface de comunicação entre o utilizador e o raspberry pi.

Portanto para iniciar o sistema, são colocadas as variáveis pretendidas, é feita a confirmação através do botão *OK* e é carregado no *START* para a sua inicialização. Para interromper basta carregar *STOP*.

Para repetir um processo, seja ele com as mesmas variáveis ou não, basta parar o processo, caso esteja a decorrer, clicar *RESET*, introduzir as novas variáveis e finalmente carregar *START*. No canto inferior direito da interface aparece o número de bicamadas que já foram aplicadas.

Resumindo, cabe ao utilizador colocar as lamelas que pretende pulverizar em sequência e as variáveis na interface. O restante é automático, o controlador vai ligar o motor e os relés, consoante as variáveis colocadas.

### 4.3. Montagem e testes do sistema mecânico

Após a aquisição das polias e da correia, deu-se início à montagem do sistema. Um dos pulverizadores foi testado à parte, de forma a compreender o comportamento de pulverização face à mudança de certos fatores. Tal será abordado mais adiante.

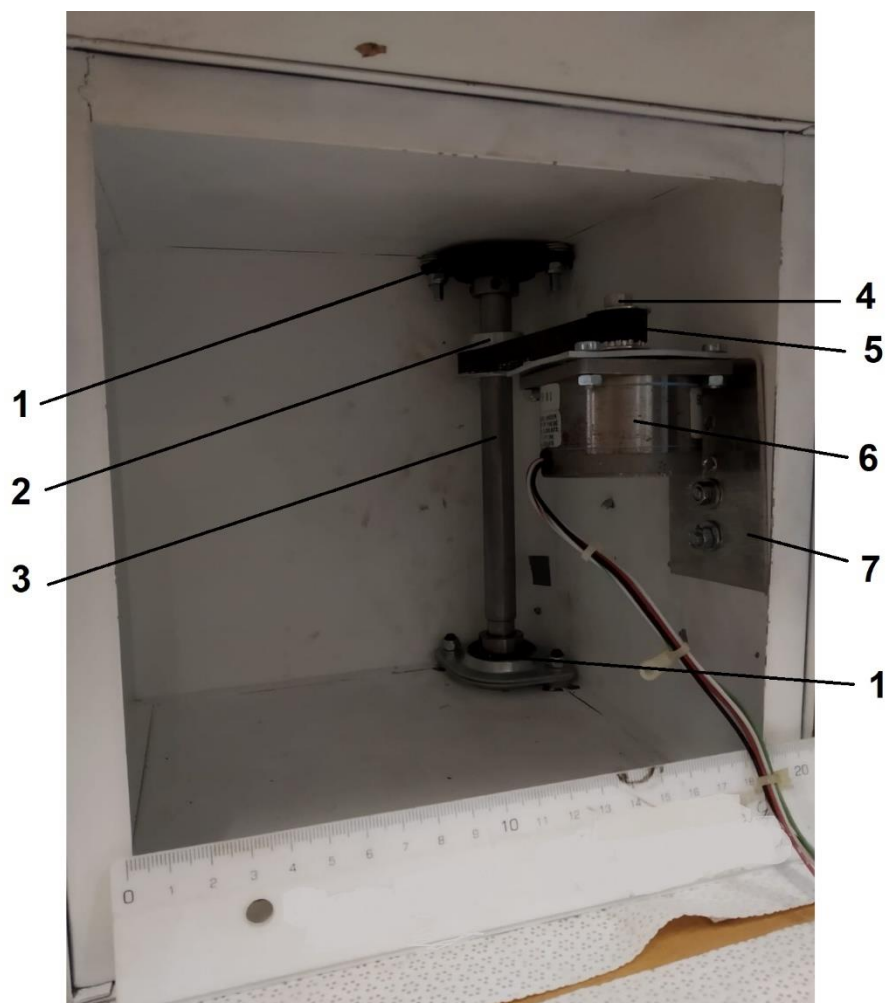
#### 4.3.1. Base do sistema

Para começo da montagem, foi usada uma caixa metálica para servir de suporte de todo o sistema, como pode ser observado na Figura 4.17. O seu interior incorpora não só parte do sistema



## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

mecânico como também parte do sistema elétrico.



**Figura 4.17** – Imagem da caixa/base do sistema com: 1 - Duas chumaceiras, 2 – Polia do veio; 3 – Veio; 4 – Polia do motor; 5 – Corrente; 6 – Motor de passo; 7 – Suporte do motor.

Tal como se encontra representado na Figura 4.17, foram colocadas duas chumaceiras num dos cantos da caixa. Uma das polias foi colocada diretamente no veio de suporte do porta-substratos e a outra no veio do motor. O sistema elétrico não se encontra no interior da caixa na fotografia para melhor visualização desta.

Relativamente à posição dos suportes dos pulverizadores, este foi feito de modo a que cada pulverizador ficasse centrado em sequência com cada um dos substratos. Ou seja, tendo em conta que o porta substratos tem a possibilidade de carregar dez substratos, cada pulverizador apresenta um afastamento angular de  $36^\circ$  entre si. A distância dos pulverizadores aos substratos foi calculada através de testes realizados ao diâmetro da área de contacto entre o cone de pulverização e a superfície pulverizada, tendo em conta a pressão e o tempo de pulverização.

### 4.3.2. Teste dos pulverizadores

Os testes produzidos tiveram como objetivo encontrar a distância ótima entre o bocal do

## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

---

pulverizador e a superfície do substrato, variando a pressão e o tempo de pulverização. Esta distância ótima significa que a solução pulverizada tem que se distribuir homogeneamente sobre toda o substrato. Para tal é necessário ter em conta os fatores já referidos que influenciam este acontecimento. Assim sendo, foram realizadas as medidas do diâmetro lateral e vertical da solução pulverizada num painel de vidro.

Para diminuir o desperdício de solução e tendo em conta que se pretendia apenas ter uma noção da influência dos fatores, foi usada uma solução de corante diluído. Partindo do princípio que não existe atração electrostática entre a solução e o painel de vidro onde esta foi pulverizada, a homogeneidade da solução no painel vai ser comprometida.

Para a realização dos testes foi usada sempre a mesma abertura de bocal do pulverizador, que funciona pelo princípio tromba de água, devido à dificuldade de controlo da quantidade de solução pulverizada.

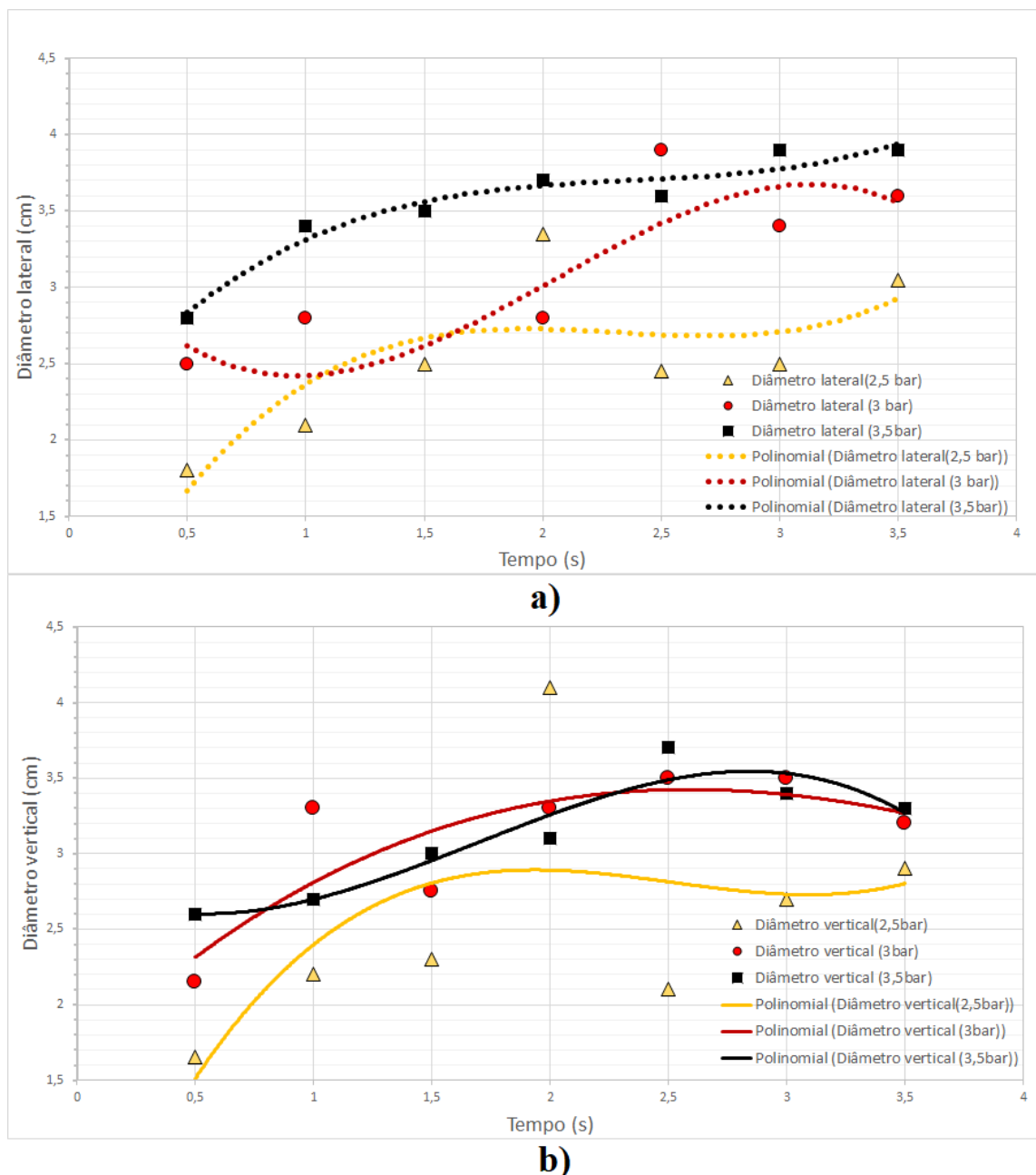
Os gráficos seguintes, demonstram a variação do diâmetro vertical, ou lateral, em função dos fatores usados para uma determinada distância (2, 4, 6 e 8 cm).

Usou-se como tempo mínimo de pulverização 0,5 segundos, devido ao tempo de resposta das válvulas e da necessidade de retirar a pressão dentro das tubagens.

Para distâncias inferiores a 2 cm e superiores a 8 cm, o conteúdo pulverizado era demasiado disperso, tornando-se irrelevante o seu estudo. A pressão mínima foi escolhida tendo em conta a pressão necessária para que o pulverizador atuasse, enquanto que a máxima foi aproximada às usadas por outros investigadores [50].

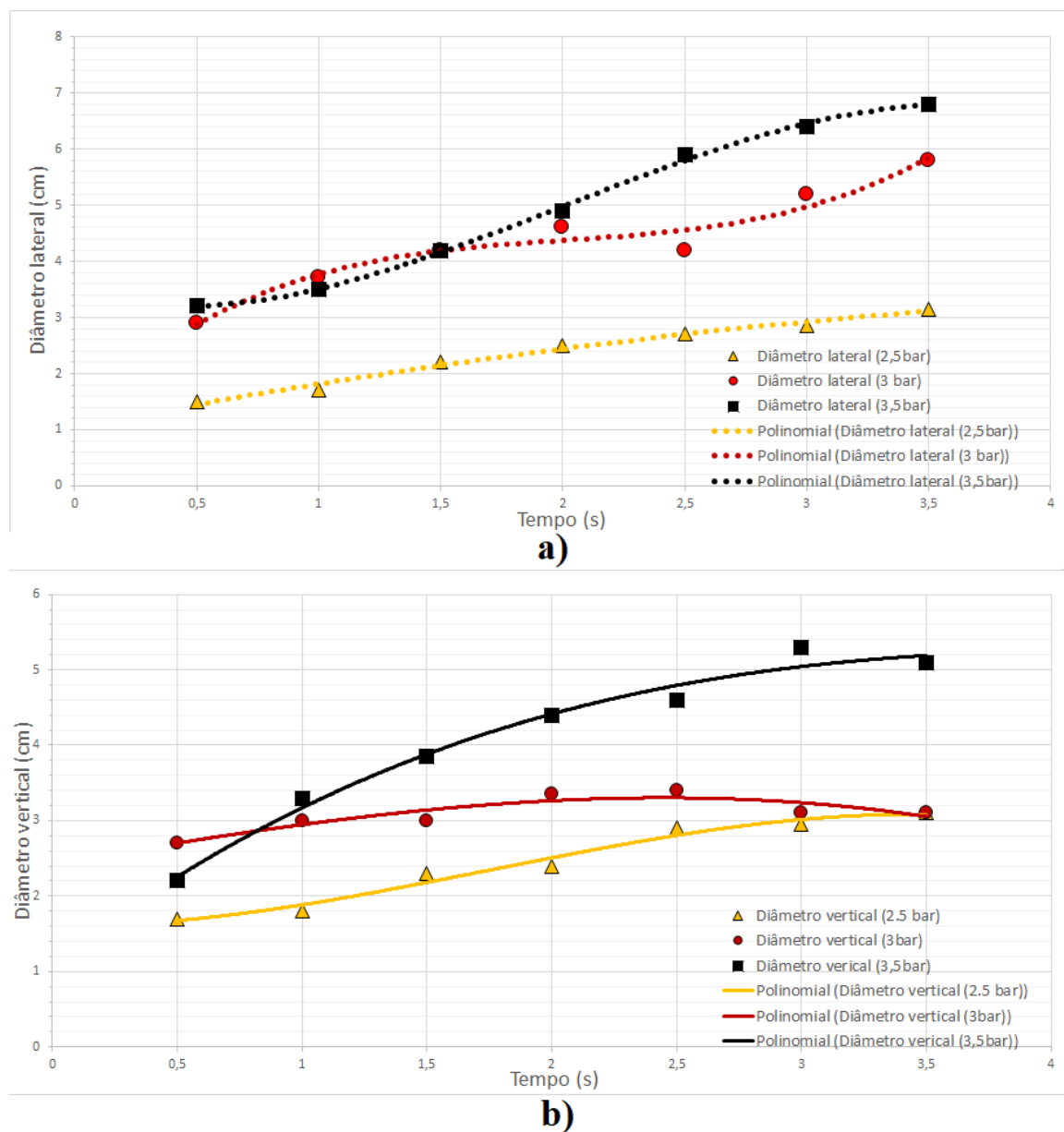
Mesmo atuando nas mesmas condições, o comportamento de pulverização não é de todo constante, o que dificulta uma análise rigorosa dos resultados. Contudo, visualizando de uma forma mais prática os gráficos que se seguem, é possível retirar alguma informação.

Embora que, para uma distância de 2 cm, Figura 4.18, seja possível obter uma área de pulverização geometricamente suficiente para cobrir completamente o substrato, a qualidade da deposição é fraca. À partida, deduz-se que a densidade de gotículas presentes no substrato, após a pulverização, é inversamente proporcional à distância de pulverização. Contudo, fatores como a pressão e o tempo de pulverização demonstraram perturbar esta relação. O incremento de pressão provoca um aumento da energia cinética das gotículas pulverizadas e, funcionando o pulverizador como tromba de água, pode-se concluir que aumenta também a quantidade destas. A quantidade de material presente no centro do substrato após cada pulverização, não é necessariamente proporcional à pressão usada. Isto deve-se ao facto de ocorrer remoção de material existente na superfície do vidro, provocada pela transferência de energia cinética entre as gotículas e o material. Assim sendo, os mesmos fatores responsáveis pelo aumento da densidade de gotículas, não só contribuem podem contribuir para uma qualidade de filme melhor, como também para o efeito inverso.



**Figura 4.18** - Estudo da influência do tempo e pressão cm no tamanho do diâmetro lateral (a)) e vertical (b)) para uma distância de 2 cm.

Todos estes aspetos, bem como as propriedades particulares das soluções a serem usadas, contribuem para a decisão das condições experimentais ideais, obrigando assim à necessidade de estudos de otimização de parâmetros de processo. Porém, tendo como objetivo principal a conceção de um sistema capaz de produzir filmes finos com o mínimo de qualidade, deixou-se de parte a sua otimização.

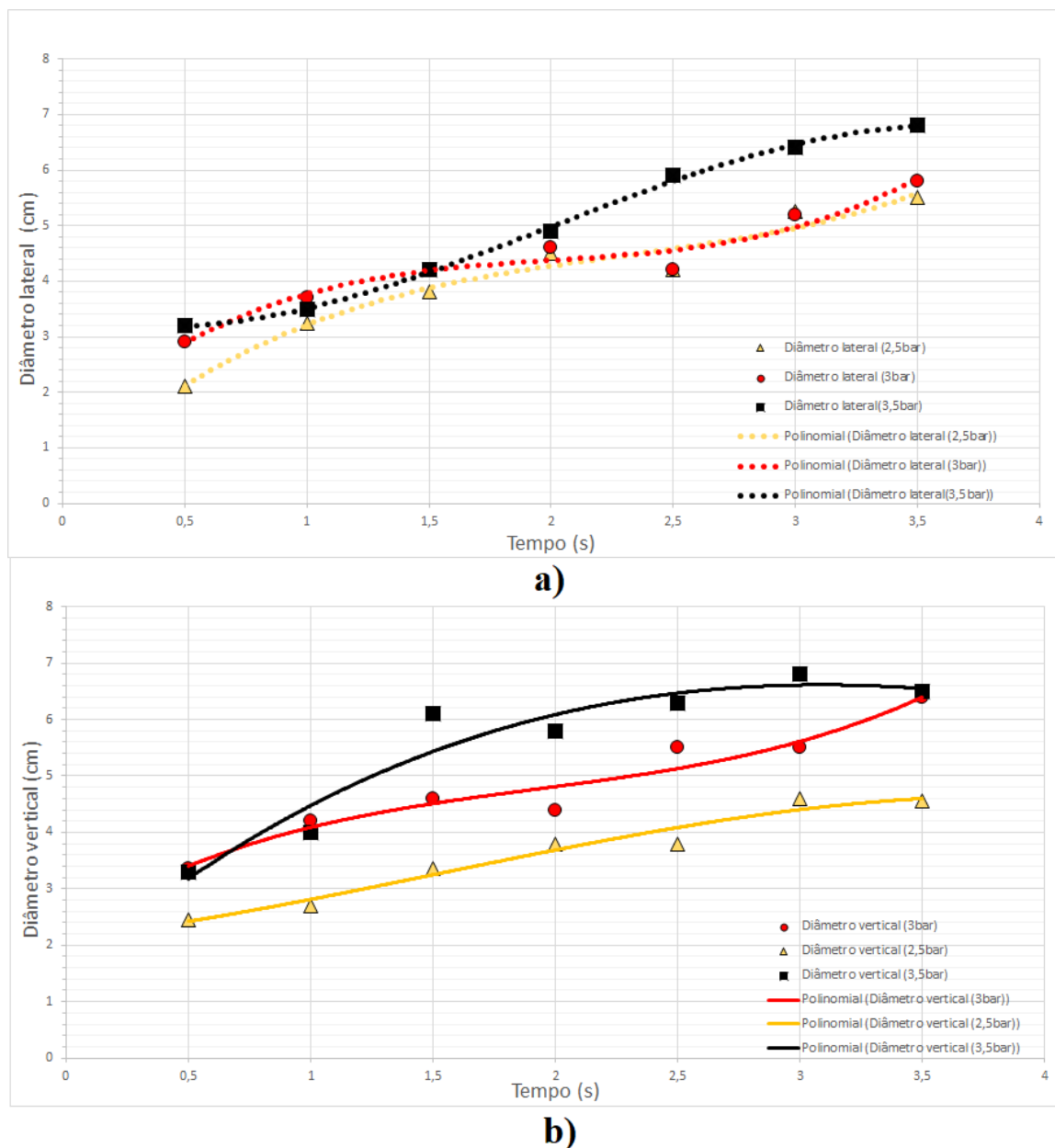


**Figura 4.19** - Estudo da influência do tempo e pressão cm no tamanho do diâmetro lateral (a)) e vertical (b)) para uma distância de 4 cm.

Graficamente, a distância que promove os resultados mais consistentes, pelo seu crescimento aproximadamente mais linear e uma pulverização mais circular (diâmetro lateral e vertical aproximadamente iguais) é de 8 cm. Embora a inspeção visual não esteja representada nos gráficos, a distância de 6 cm foi a que promoveu melhores resultados visuais. Ou seja, esta distância proporcionou uma atomização melhor da solução com menor ocorrência de escoamento e formação de gotículas maiores. Segundo a informação referida pelo fabricante, a distância ótima para pulverização é, para esta pulverizador, de 5-6 cm, o que coincide com os resultados.

## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

Segundo artigos anteriormente referidos, A. A. Muthukumaraswamy *et al.* [4] defendem que as distâncias podem variar, dependendo obviamente dos sistemas e pressões usadas, entre 8-25 cm. No entanto, usando apenas um sistema de pulverização rudimentar, Zagalo e Custódio [42,43] obtiveram resultados interessantes com a distância de 6 cm.



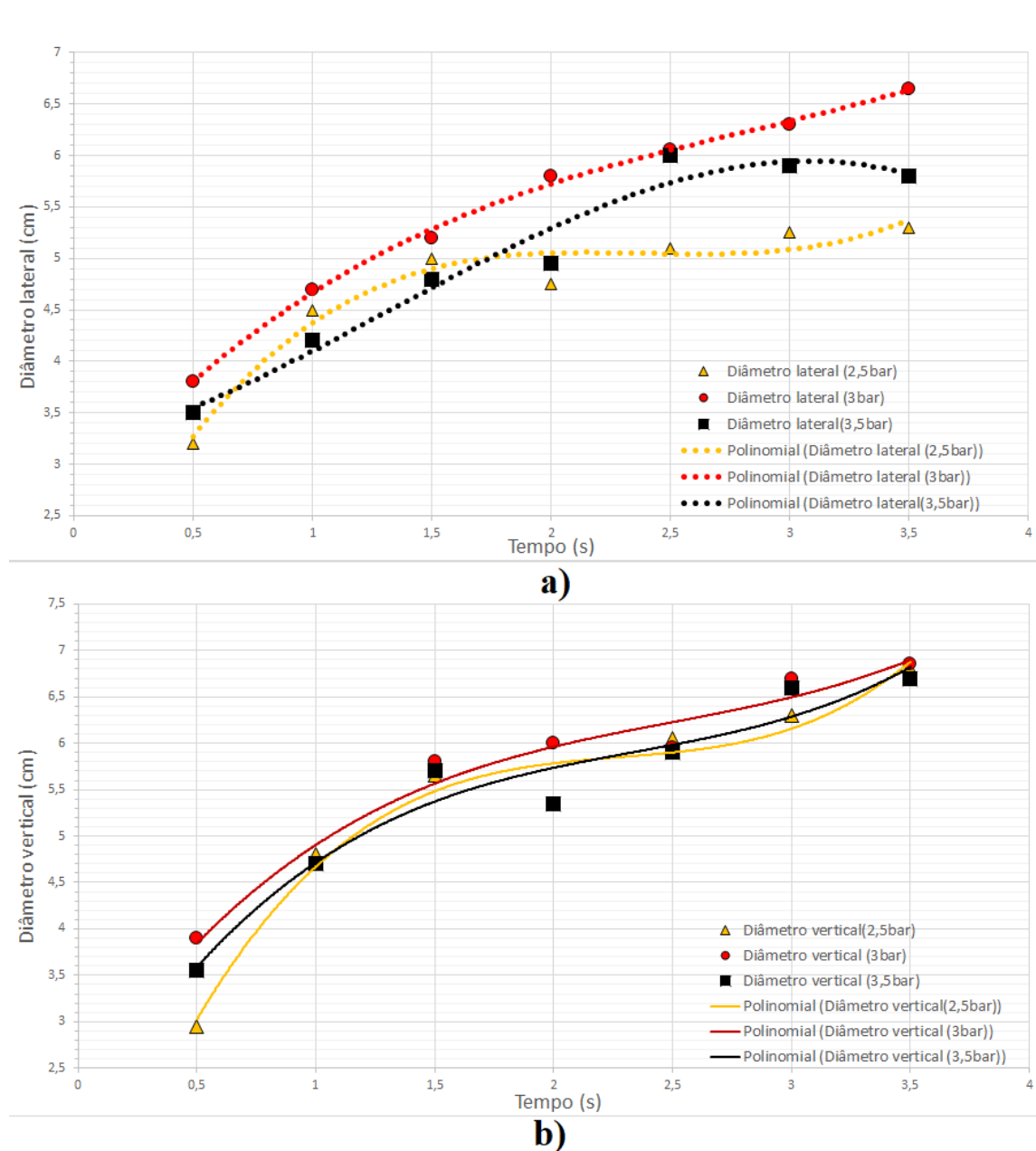
**Figura 4.20** - Estudo da influência do tempo e pressão cm no tamanho do diâmetro lateral (a)) e vertical (b)) para uma distância de 6 cm.

Como as dimensões do substrato são aproximadamente 1,5 x 3,9 cm<sup>2</sup>, quase todos os tempos usados permitiam o seu completo revestimento. No entanto, ao centro desta, grande parte da solução era extraída para distâncias muito curtas e pressões elevadas.

Apenas a pressão de 3,5 bar e a distância de 6 cm foram mantidas para os testes seguintes,

## CAPÍTULO 4. MONTAGEM EXPERIMENTAL

para os quais o tempo de pulverização terá sido uma variável de estudo. Porém, tendo em conta que as soluções usadas podem diferir, fatores como a distância e a pressão serão sempre variáveis de estudo.



**Figura 4.21** - Estudo da influência do tempo e pressão cm no tamanho do diâmetro lateral (a) e vertical (b) para uma distância de 8 cm.

## ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são expostos os resultados obtidos, bem como a sua respetiva interpretação e comparação com outros anteriormente atingidos.

### 5.1. Produção de filmes de PAH e GO

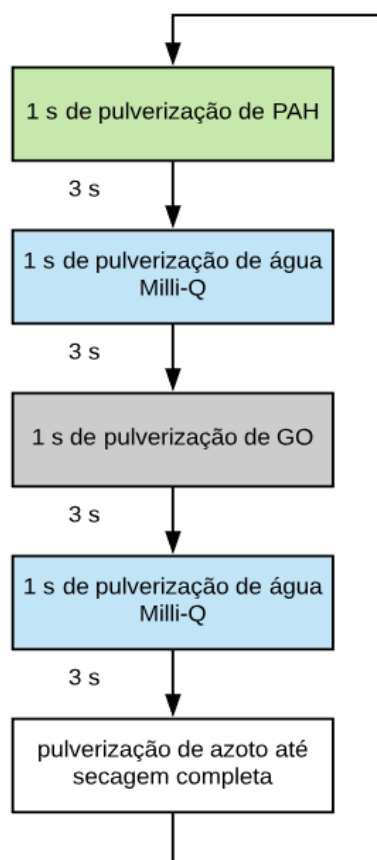
Ainda com o mesmo pulverizador usado nos testes dos diâmetros de pulverização, foram produzidos três filmes, cada um com variáveis diferentes. Foi usada como solução catiónica o polielectrólito PAH (poli-(cloreto de alilamina)) e como aniónica uma solução aquosa de óxido de grafeno. O motivo pelo qual foram usados estes dois compostos, foi por estarem a ser simultaneamente produzidos filmes finos segundo o método de imersão, podendo assim comparar, não só os resultados, como também as vantagens e desvantagens entre um método e o outro. Na etapa de limpeza do excedente foi usada água Milli-Q e na secagem Azoto.

Para a produção da solução de PAH foi usada uma concentração de  $10^{-2}$  M num balão volumétrico de 25 mL, correspondendo à diluição de uma massa de 0,0234 g de PAH em aproximadamente 25 mL de água Milli-Q. Relativamente à solução de óxido de grafeno, tal como com o PAH, foi usada a mesma concentração de  $10^{-2}$  M para termo de comparação com os resultados obtidos por Custódio [52].

Deu-se início ao procedimento da técnica de pulverização e foram produzidos três filmes. O pulverizador estava seguro num suporte, no entanto, sendo apenas um, os compartimentos com as diferentes soluções eram trocados manualmente, o que pode ter influenciado negativamente nos resultados obtidos. Os testes foram produzidos utilizando as mesmas condições finais, ou seja, o controlo foi executado através da abertura das válvulas eletricamente e não manualmente. Foi assim possível, o encontro de falhas no sistema que levaram à implementação de uma nova válvula, que como anteriormente descrito, serviu de escape para o ar aprisionado nas tubagens.

## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Ambos os filmes foram pulverizados durante um segundo a uma distância de 6 cm e a uma pressão de 3 bar. O tempo de espera entre a aplicação de cada camada foi de aproximadamente 3 segundos (tempo entre a troca de compartimentos), sendo este mais demorado no final de cada bicamada, derivado ao processo de secagem. Após a aplicação de cada bicamada, o substrato era submetido a um jato de azoto até estar visualmente seco, não sendo este processo cronometrado. Ao contrário dos outros dois, o segundo filme foi produzido sem a etapa de lavagem. Porém, o terceiro diferenciou-se do primeiro num pormenor importante. A transição dos compartimentos, dado a utilização de apenas um pulverizador, trouxe desvantagens e obstáculos aos testes. O diagrama representado na Figura 5.1 esclarece os tempos e o procedimento na conceção dos filmes de PAH/GO. Embora o reservatório de solução usado fosse diferente, o tubo correspondente à ligação entre este e o pulverizador era igual. Comportando-se assim, tanto o interior do pulverizador por onde passavam as soluções como o próprio tubo, como um filme num processo de imersão em LbL. Esta condição promoveu à formação de aglomerados no interior do pulverizador, dificultando assim a passagem de solução entre os orifícios deste. Estes aglomerados também se formavam no próprio compartimento devido ao contacto entre este e o tubo, que possuía ainda restos da solução anterior, tal como acontece no método de imersão.



**Figura 5.1** - Diagrama de fluxo do procedimento usado na concepção dos filmes de GO.

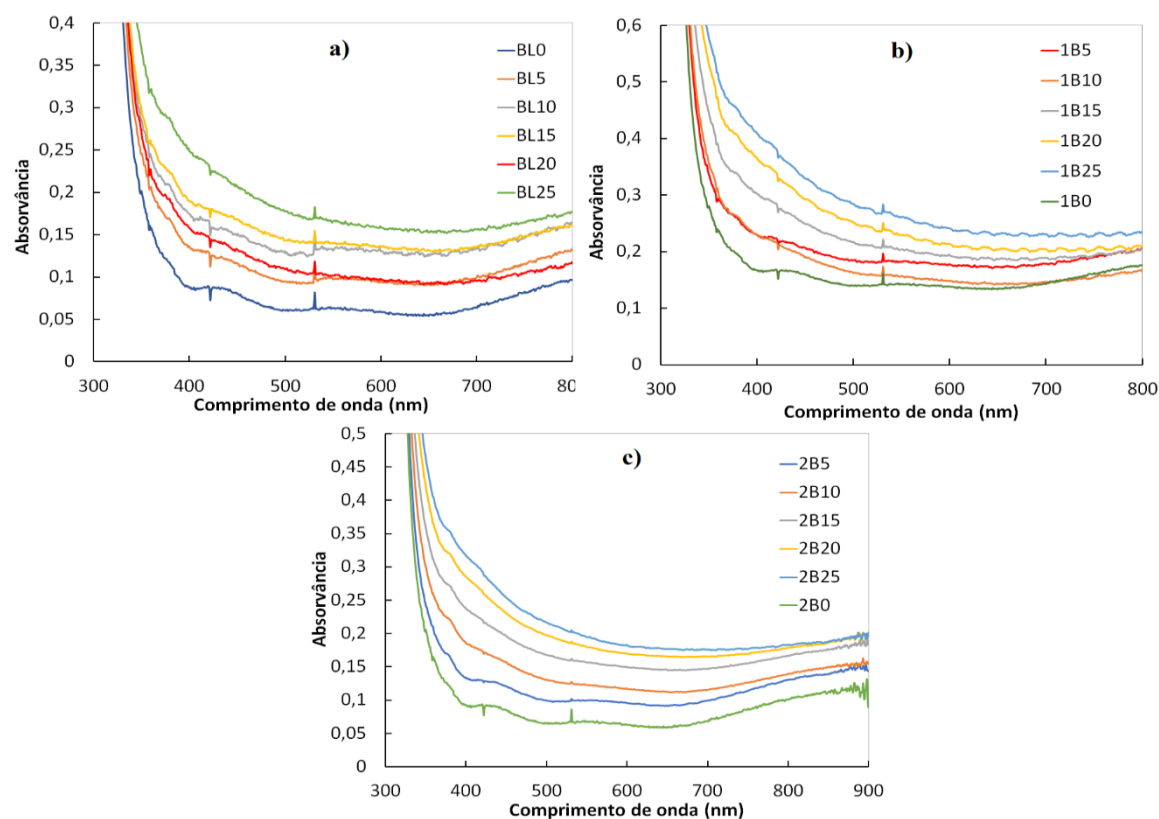


## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Como antes da produção do primeiro filme, foram feitas várias pulverizações para testar o funcionamento do sistema, o pulverizador pode ter ficado obstruído. Tudo isto dificultou a utilização do pulverizador e de certa forma influenciou os próprios resultados que, mesmo assim, demonstraram ser bastante razoáveis face às condições de utilização. Para tentar solucionar provisoriamente, no procedimento do terceiro filme, foi realizada a limpeza interna do pulverizador, o que se refletiu nos resultados.

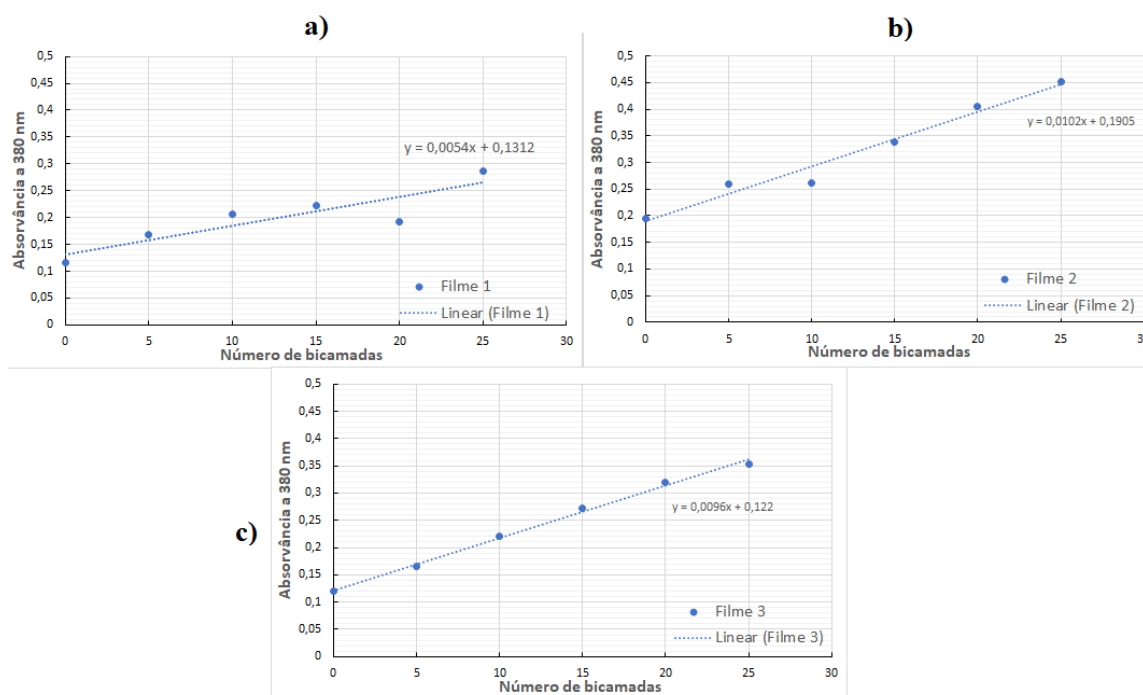
### 5.1.1. Caracterização das quantidades adsorvidas de PAH e GO

Com a medição dos espectros de absorvância dos filmes, é possível estimar a quantidade adsorvida de moléculas. As medidas de absorvância foram realizadas através de um espectrofotômetro *Shimadzu UV2101PC*. As medições foram realizadas a cada 5 bicamadas até à 25ª bicamada, em espectros cujo intervalo de comprimento de onda foi de 900-200 nm. Foi também medida a absorvância dos substratos de vidro, com uma camada de FTO depositada, para obter o valor de absorvância relativamente às 0 bicamadas. Os espectros obtidos estão representados na Figura 5.2, para os quais foi selecionado o comprimento de onda 380 nm para estudo do crescimento dos filmes, tendo sido este escolhido para termo de comparação com outros resultados obtidos e por corresponder ao seu pico de absorção máximo. Segundo os gráficos representados na Figura 5.3, os valores obtidos para o comprimento de onda de 380 nm correspondem a um crescimento do filme aproximadamente linear como veremos mais adiante.



**Figura 5.2** - Espectros de absorvância dos filmes de PAH e GO dos filmes 1, 2 e 3, correspondendo a a), b) e c) respetivamente.

## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS



**Figura 5.3** - Absorvâncias dos filmes de PAH e GO correspondentes ao comprimento de onda de 380 nm. a) Filme 1; b) Filme 2; c) Filme 3.

Existem, no entanto, resultados que não correspondem ao esperado. Resultados estes que demonstram dados de absorvância inferiores aos correspondentes a número de bicamadas inferiores. Por exemplo, para o caso do primeiro filme, o valor de absorvância respectivo às 20 bicamadas é inferior ao obtido para 15 bicamadas, o que poderia indicar remoção do material presente no substrato. Contudo, após várias medições encontrou-se um problema na medição. Devido à elevada ocupação do espectrofotômetro, as medições eram feitas após a medição de outrem, o que provocava alterações nos resultados obtidos. Antes da primeira utilização do espectrofotômetro é sempre realizada uma medição de absorvância do ar presente na câmara do porta substratos. Esta etapa é repetida caso sejam feitas medições de outros substratos cujo meio de comparação seja diferente do ar. A falta de calibração por parte do aparelho, mesmo executando o procedimento da medição de absorvância do ar, pode ter favorecido a discrepância elevada de alguns dos valores obtidos.

O filme 1, comparativamente ao filme 2, apresenta uma menor quantidade de massa adsorvida, refletindo-se nos dados da sua absorvância. Mesmo que estes valores iniciais (para zero bicamadas) sejam diferentes, os declives das linhas de tendência demonstram uma absorvância para o comprimento de onda de 380 nm duplamente superior para o filme 2. Quanto à linearidade, não foi de toda a pretendida, mas como já referido, segundo as condições usadas, os resultados demonstraram ser motivantes para a continuação do uso do sistema. Não foi, no entanto, possível a conclusão da eficácia da etapa de lavagem na linearidade do crescimento dos resultados da absorvância, dados os poucos testes realizados.

Relativamente ao filme 3, a limpeza do pulverizador, demonstrou ser eficaz para aprimorar a

## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

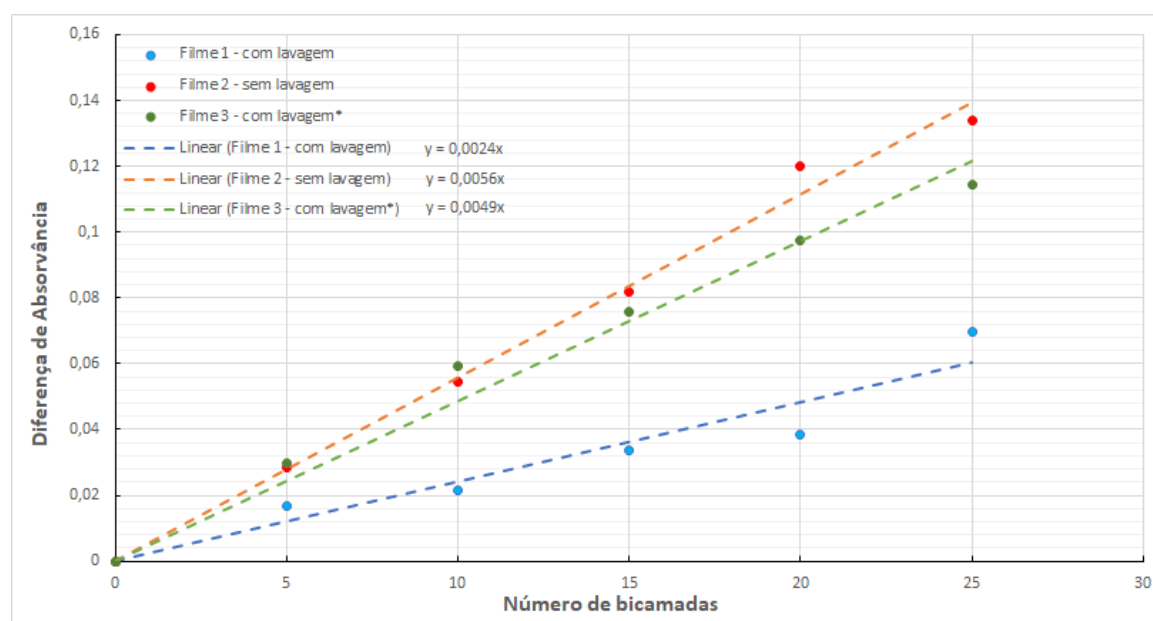
linearidade do crescimento do filme. Tendo este sido produzido com a etapa de limpeza e, dado que o seu crescimento foi aproximadamente igual ao do filme 2, houve uma quantidade de solução pulverizada superior.

Foi possível concluir que, para proceder a este método de pulverização, são obrigatoriamente necessários, no mínimo, dois pulverizadores de forma a evitar obstruções.

Para melhor compreensão e comparação dos três filmes, foi construído um gráfico com os valores resultantes da subtração das absorvâncias a dois comprimentos de onda, nomeadamente a 380 nm e a 531 nm para cada um dos filmes, Figura 5.4. Foi também subtraído o primeiro valor a todos os restantes, para cada um dos filmes, iniciando, assim, a absorvância de cada um destes a zero.

As superfícies dos filmes foram analisadas por microscópio ótico, nomeadamente o *Bresser Biolux AL*, e foram obtidas imagens das regiões observadas, sendo relevante salientar que esta não coincide com a analisada por espectrofotometria. Como a homogeneidade dos filmes não foi garantida e houve dificuldade de observar a mesma região com alguma precisão, algumas imagens podem induzir em erro. Ainda assim, foi possível usar como termo de comparação entre elas.

Na Figura 5.5 estão expostas as superfícies dos filmes produzidos com PAH e OG com ampliação de 20x, 50x e 200x. De notar que, as imagens do filme 1, comparativamente com as restantes, demonstram uma menor adsorção de material, coincidindo com os resultados de absorvância obtidos. No entanto, analisando as imagens da Figura 5.5, o filme 2 aparenta ter uma adsorção de material muito superior ao filme 3 com uma ampliação de 20x. Tal como acontece com o filme 3, acontece também na imagem do filme 1 aumentado 200x, onde transparece erradamente uma quantidade de material adsorvida face aos outros filmes e aos resultados de absorvância. Isto demonstra a falta de homogeneidade dos filmes anteriormente referida.

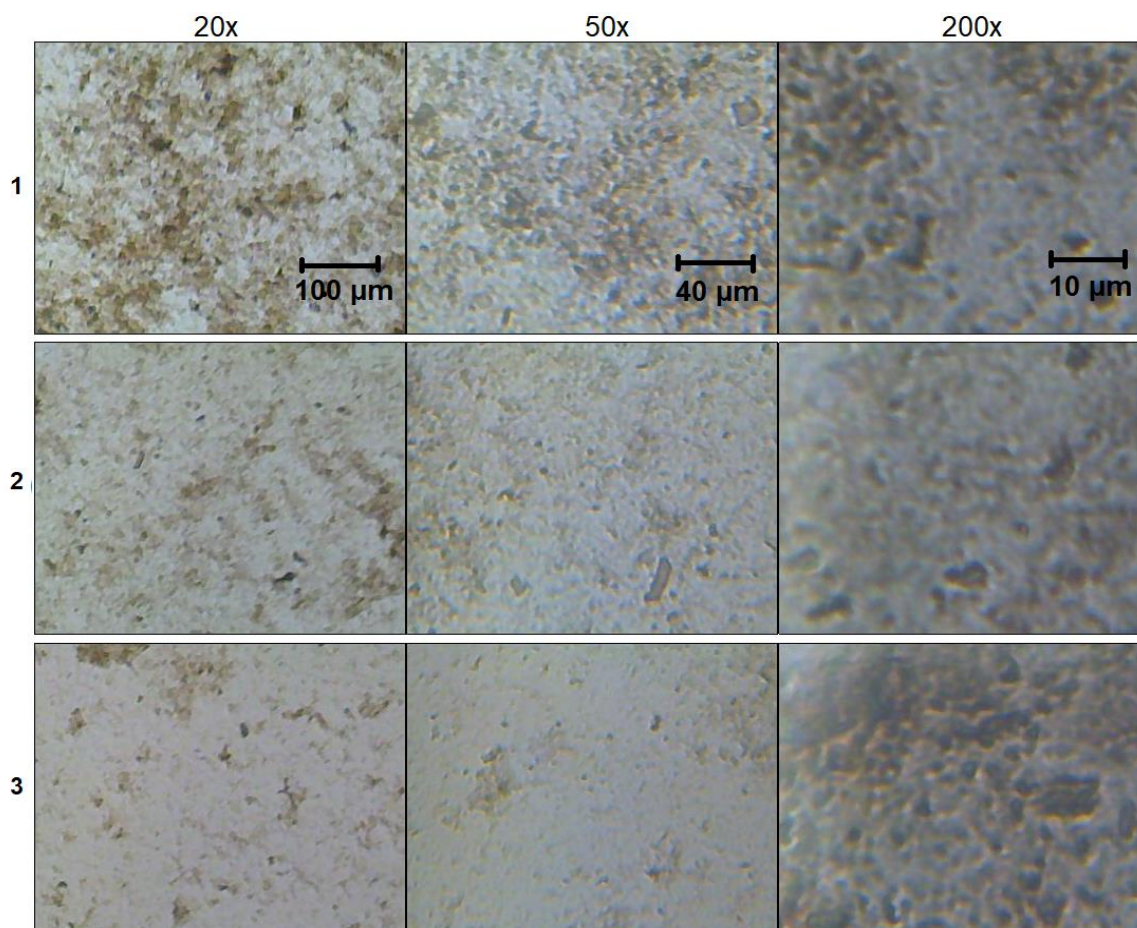


**Figura 5.4** –Diferença das absorvâncias, entre o comprimento de onda de 380 nm e 531 nm, em função do número de bicamadas para cada um dos filmes. \*Execução da limpeza do pulverizador.

## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Comparativamente aos resultados obtidos por Custódio [52], os valores de absorvância foram inferiores, porém a obstrução do pulverizador e o facto de apenas ser pulverizado um lado do substrato, ajuda a que tal aconteça. No entanto o crescimento é aproximadamente linear.

Tendo em conta a proximidade dos valores de absorvância obtidos entre o filme 2 e 3, é possível afirmar, olhando para as suas imagens, que o filme 3 tem uma formação de aglomerados inferior ao do filme 2, ficando assim mais homogéneo.



**Figura 5.5** – Imagem da superfície dos filmes 1, 2 e 3, produzidos com PAH e OG, obtidas através do microscópio ótico.

### 5.2. Produção de filmes LbL de PAH/PAZO

Para além dos anteriormente referidos, foram produzidos filmes com PAH e PAZO. A solução catiónica usada foi igual, no entanto, por motivos de disponibilidade, não foi possível o uso de óxido de grafeno. Tendo como objetivo o estudo da performance do sistema, foi escolhido PAZO como solução aniónica, dado os resultados disponibilizados para comparação. Quirina [53] desenvolveu filmes com as mesmas soluções, mas com método de imersão.

As concentrações de soluções usadas foram iguais às referidas por Quirina [53].

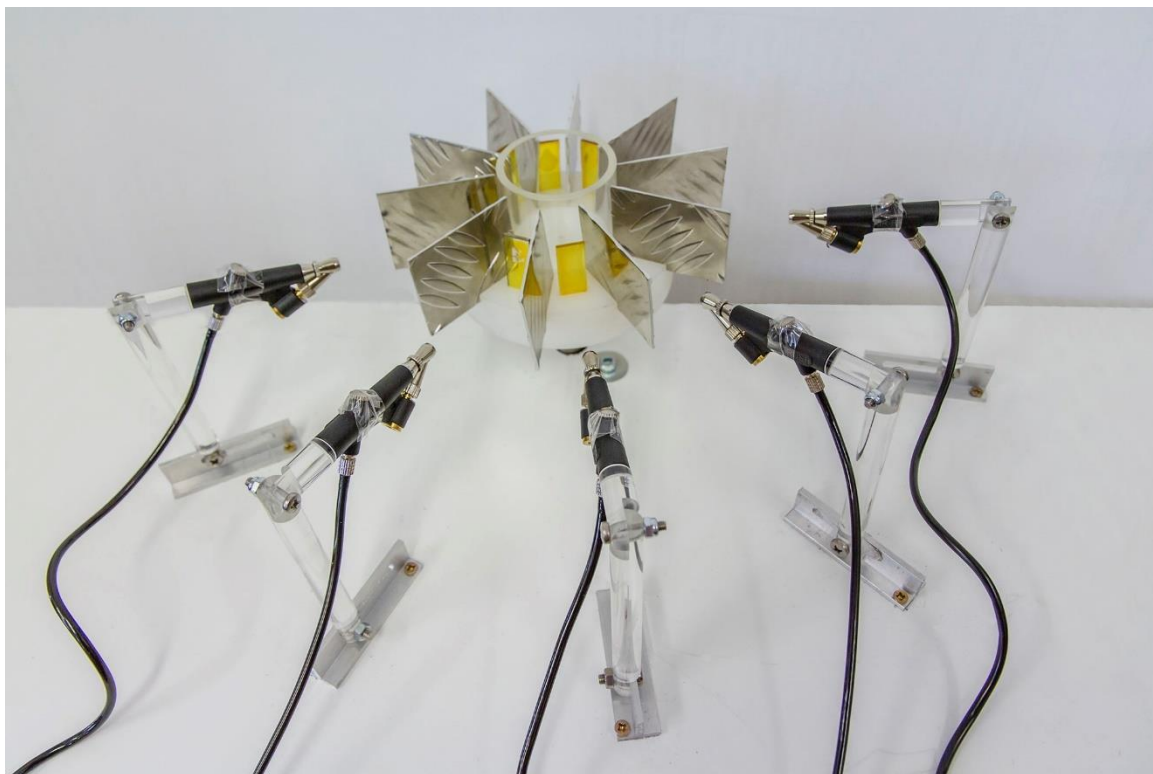
## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

**Tabela 5.1** – Condições de produção dos filmes desenvolvidos com PAH/PAZO. (P – Pressão; Tp – Tempo de pulverização; Te – Tempo de espera até à próxima pulverização; Np – Número de pulverizações; Tt\* - Tempo total de produção do filme.

Filme	P (bar)	Lavagem	Tp (s)	Te (s)	Np	Tt (h:min:s)*
1	3,5	Não	1	0	1	00:02:30
2	3,5	Não	1	0	1	00:02:30
3	3,5	Não	1	0	1	00:02:30
4	3,5	Sim	1	0	1	00:04:10
5	3,5	Sim	1	5	1	00:13:30
6	3,5	Não	0,5	0	3	00:03:45
7	3,5	Sim	0,5	0	3	00:06:15
8	3,5	Não	0,5	5	3	00:10:00
9	3,5	Sim	0,5	5	3	00:16:40
10	3,5	Não	0,5	10	3	00:15:00
11	3,5	Sim	0,5	30	3	01:08:45
12	3,5	Sim	0,5	60	3	02:11:15
13	3,5	Sim	0,5	180	3	06:21:15

Para a produção destes filmes foi preparada uma solução monomérica de PAH com uma concentração de  $10^{-2}$  M, que para um balão volumétrico de 25 mL, corresponde a  $2,34 \times 10^{-2}$  g. A solução aquosa de PAZO, foi obtida dissolvendo 0,09233 g num balão volumétrico de 25 mL com água Milli-Q, correspondendo a uma concentração de  $10^{-2}$  M. Procedeu-se à produção dos filmes, diferenciando em algumas variáveis, de forma a poder estudar o efeito destas. Ao todo foram produzidos 13 filmes, em que os três primeiros visaram o estudo da consistência do sistema. Estes foram produzidos em condições idênticas, enquanto que os restantes diferiam todos entre si numa ou mais variáveis. Tal pode ser observado na tabela 5.1. O caudal usado foi de aproximadamente 10 mL/min. Para o cálculo deste, foram colocados 20 mL de Milli-Q dentro do compartimento de solução e foi programado um dos pulverizadores para atuar durante um minuto. O restante de Milli-Q correspondia a aproximadamente 10 mL. Os filmes foram produzidos com o sistema já finalizado observável na Figura 5.6.





**Figura 5.6** – Imagem meramente ilustrativa da disposição do sistema finalizado. Não se encontram demonstrados os compartimentos de solução de pulverização.

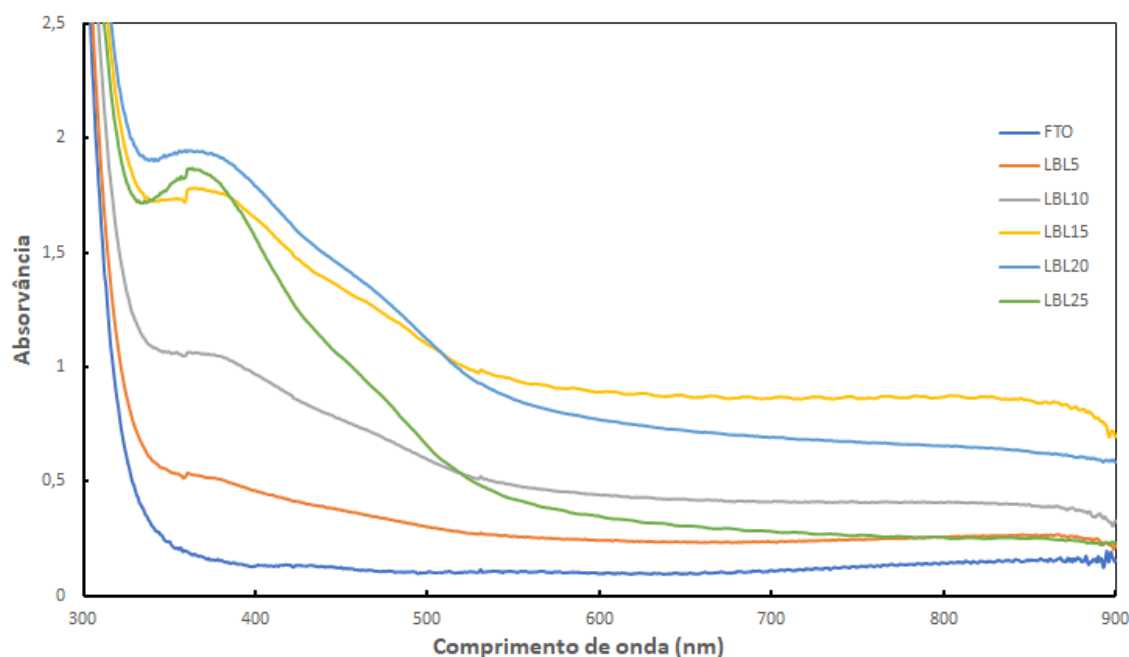
### 5.2.1. Análise do crescimento dos filmes de PAH e PAZO

Semelhante ao que aconteceu com os primeiros filmes de óxido de grafeno, os resultados de absorvância foram distorcidos, dado o motivo anteriormente explicitado. Exemplificando com o espectro da Figura 5.7, que mostra os espectros de UV-Vis destes substratos, os resultados de absorvância correspondentes às 20 bicamadas e às 25, são inferiores, para quase todos os comprimentos de onda, às de 15 e 20 bicamadas respectivamente. As medições correspondentes ao FTO, 5 bicamadas e 10 bicamadas, foram realizadas sem interrupções, demonstrando um crescimento normal da espessura do filme. Por outro lado, as restantes foram realizadas com interrupções entre cada uma, revelando assim um problema já explicado na medição da absorvância.

Portanto, os três primeiros filmes foram produzidos com o objetivo de estudar a consistência do sistema, que tinha sido anteriormente influenciada. Esta foi obtida com o acréscimo do número de pulverizadores, no entanto, alguns problemas foram descobertos ao longo dos testes realizados. Estabelecida a pressão de funcionamento para 3,5 bar à saída do compressor, prosseguiu-se com a pulverização individual dos três primeiros filmes de PAH e PAZO. De salientar que é necessário e que foi executado, antes do início de cada produção de um ou mais filmes, os

## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

testes dos pulverizadores. Estes testes consistiam na pulverização com um tempo variável de todos os pulverizadores até que dessem início à pulverização da solução. Assim, era possível assegurar, que a solução era pulverizada com os tempos corretos.



**Figura 5.7** – Espectro de absorvância do Filme 2 de PAH/PAZO em função do comprimento de onda, com concentrações de  $10^{-2}$  M.

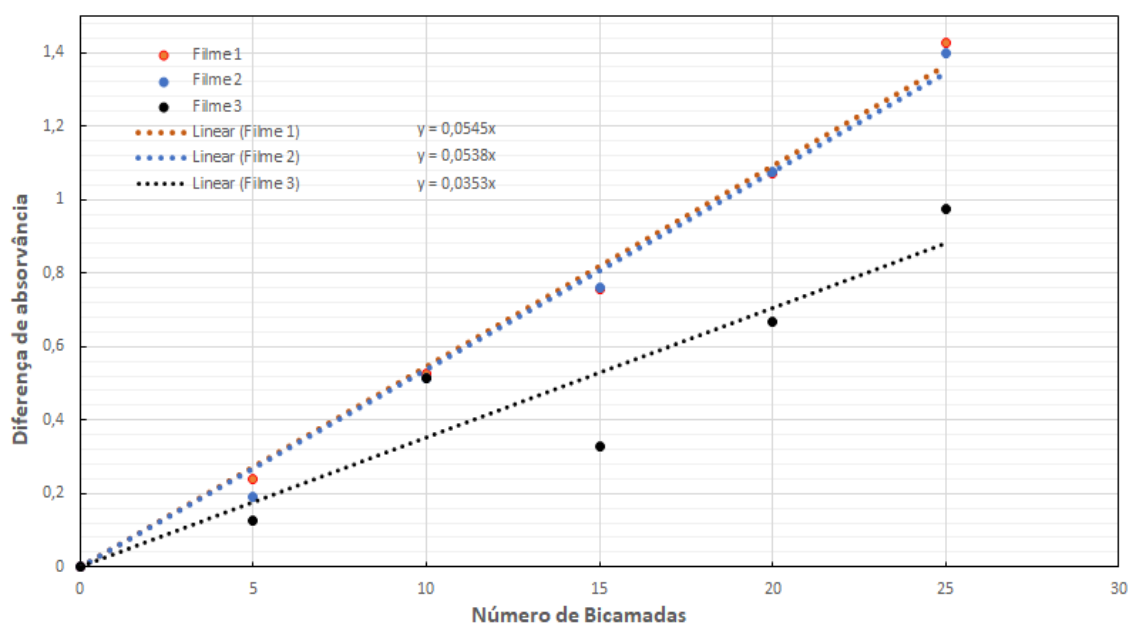
A olho nu, os dois primeiros filmes pareciam idênticos, enquanto que o terceiro se diferenciava na sua transparência. Mesmo não sendo o método mais correto, a inspeção visual providencia alguma noção de maior ou menor adsorção do material no filme. A adsorção inferior do filme 3 é comprovada com as absorvâncias obtidas, demonstradas na Figura 5.8.

As diferentes absorvâncias para o filme 3 devem-se ao seguinte facto. Não havendo regulador de pressão para além de o do compressor, que não assegura a pressão desejada no pulverizador, a pressão torna-se inconstante. Consecutivamente a espessura dos filmes irão diferir, mesmo sendo estas produzidas com as mesmas condições. Ainda assim, mesmo com uma pequena amostra, pode-se afirmar a capacidade do sistema em obter consistência na produção de filmes finos nas mesmas condições

Para facilitar a comparação dos resultados de absorvância dos três primeiros filmes, foram subtraídas as absorvâncias respetivas aos comprimentos de onda 360 e 600 nm. Importante referir que a escolha do comprimento de onda de 360 nm é devido a ser o máximo de absorção para o PAZO, já os 600 nm foi meramente aleatório, usado apenas para comparação. Em seguida, foi retirado o primeiro valor de absorvância a cada um dos restantes, de forma a que, para 0 bicamadas, cada filme possuísse um valor de absorvância nulo, tal como aconteceu com os filmes produzidos com PAH/GO.

## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Com a perspectiva de estudo do efeito da etapa de lavagem, foi produzido um quarto filme. Comparativamente ao primeiro, cujas condições permaneceram iguais exceto o uso de lavagem, este obteve valores inferiores de absorvância, que conseguem até ser previstos pelas imagens da Figura 5.10. É também visualmente possível verificar nesta Figura 5.10, que existe uma maior homogeneidade no filme 1.



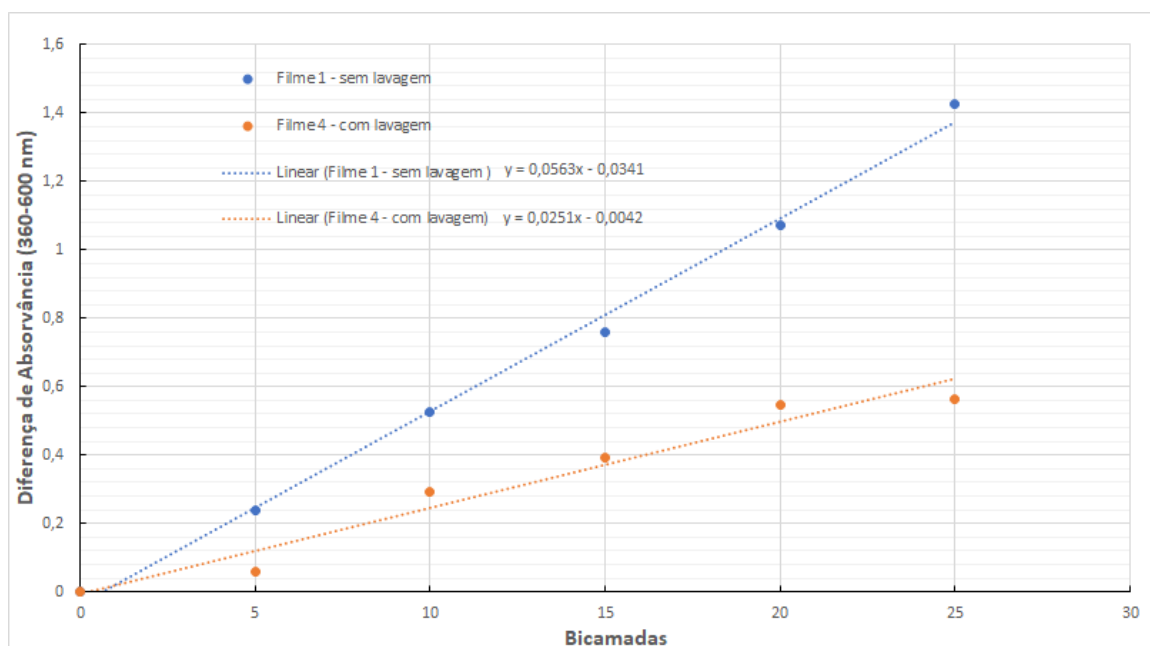
**Figura 5.8** – Diferença de absorvância entre 360 nm e 600 nm dos três primeiros filmes de PAH/PAZO em função do número de bicamadas.

O objetivo da lavagem do substrato é retirar o excedente, porém, como estes filmes foram produzidos sem tempo de espera, parte do material era retirado antes de ser adsorvido, levando assim a valores de absorvância muito inferiores. Neste caso em particular (Figura 5.9), o declive da linha de tendência do filme com lavagem é menos de metade do outro. De salientar que os valores de absorvância obtidos resultaram da subtração dos valores correspondentes aos comprimentos de onda de 360 e 600 nm. Foi também retirado o primeiro valor de modo a iniciar ambos os resultados a zero.

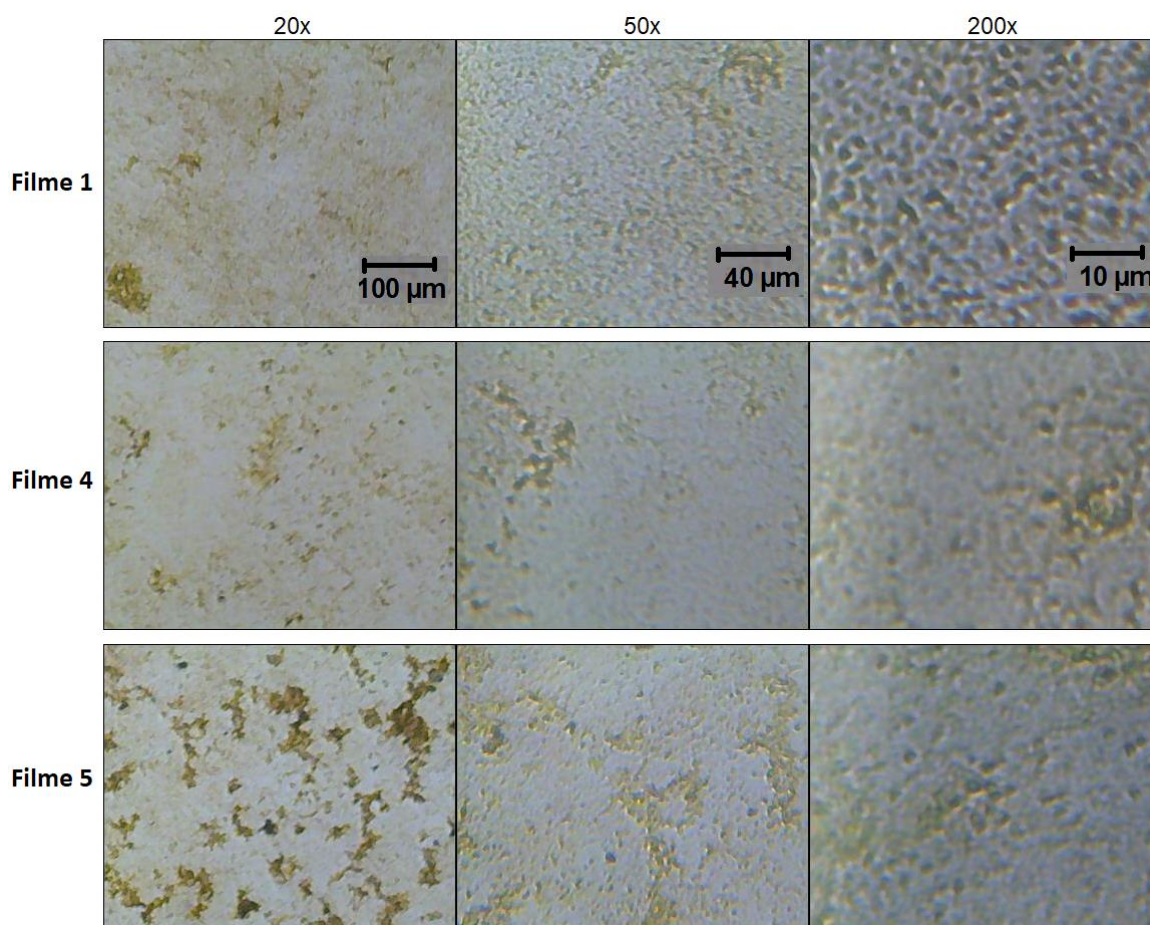
Segundo os resultados demonstrados no gráfico da Figura 5.9, a etapa de lavagem parece comprometer a linearidade do crescimento do filme. Contudo, ao quinto filme foi adicionado um tempo de espera de 5 segundos entre cada pulverização, de modo a assegurar que este não estaria a influenciar a linearidade do crescimento do filme.



## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS



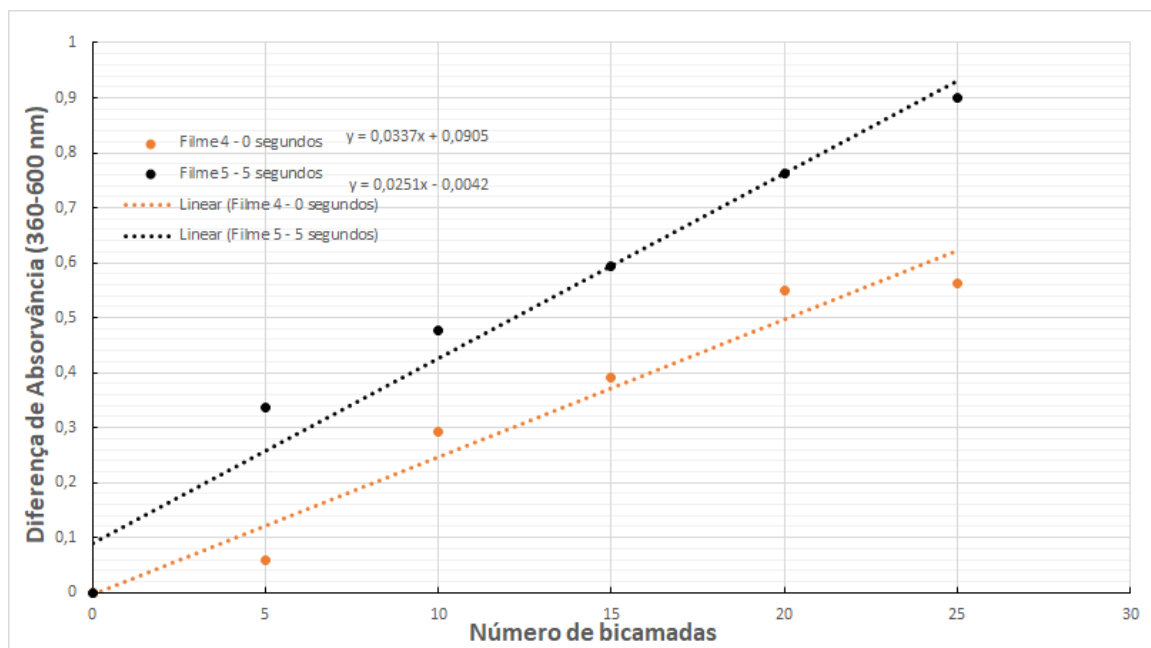
**Figura 5.9** – Diferença de absorvância entre 360 nm e 600 nm filme 1 e 4 em função das bicamadas produzidos com PAH/PAZO.



**Figura 5.10** – Imagens das superfícies dos filmes 1, 4 e 5, ou seja, a), b) e c) respectivamente, em diferentes ampliações.

## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

O gráfico da Figura 5.11 foi construído com os resultados da subtração, como foi executado para os gráficos de comparação anteriores. Segundo este, com o aumento do tempo de espera a adsorção de material previsivelmente aumenta e a linearidade parece ficar comprometida. No entanto, o crescimento do filme 5 a partir das 5 bicamadas assume um comportamento quase linear. Indicando assim, que não é implícito que o aumento do tempo de espera distorça a linearidade do crescimento, pelo menos até aos 5 segundos.



**Figura 5.11** – Diferença de absorvância do filme 4 (sem tempo de espera) e filme 5 (com tempo de espera de 5 segundos) em função do número de bicamadas.

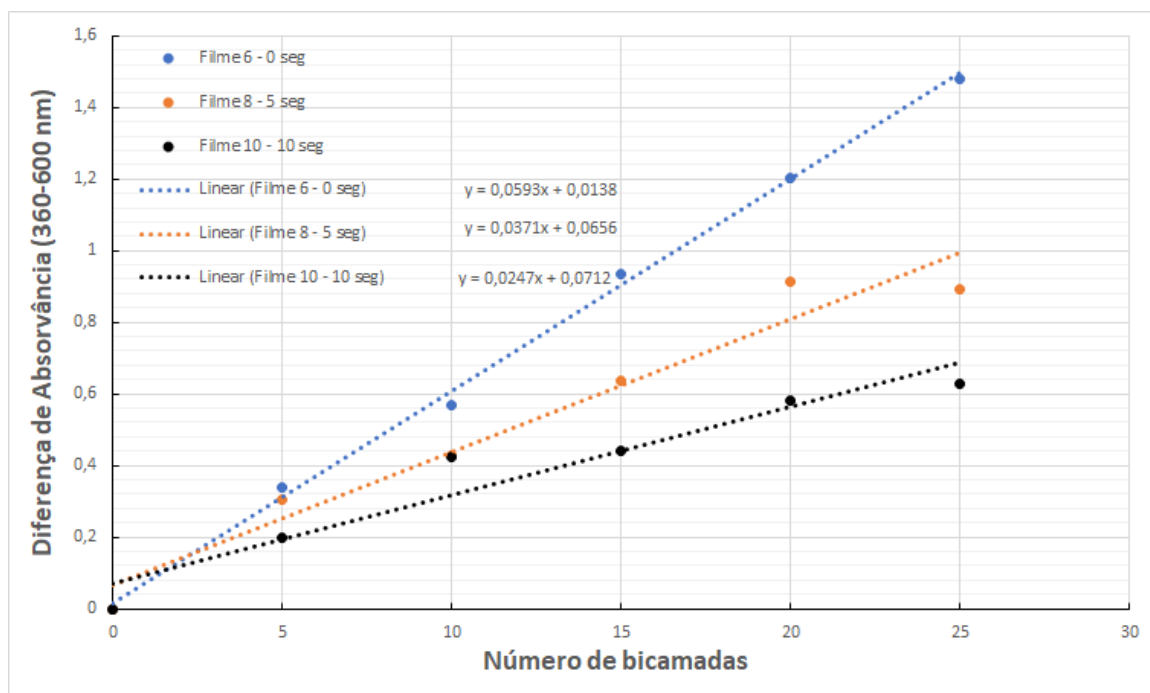
Os resultados dos filmes sem lavagem representados na Figura 5.12, revelaram o contrário dos obtidos pelo filme 4 e 5 (com lavagem). Houve, portanto, uma relação de proporcionalidade inversa entre o tempo de espera e a absorvância.

Os substratos encontram-se praticamente na vertical, favorecendo o escoamento do material não adsorvido consoante o tempo de espera entre cada pulverização de solução diferente. O escoamento é quase nulo para um tempo de espera entre aplicação de solução de aproximadamente zero. Ou seja, para um tempo reduzido entre estas pulverizações de soluções diferentes, parte do material que não é adsorvido e que também não sofre escoamento, permanece entre as camadas, fragilizando a estrutura do filme. Isto provoca um aumento nos resultados de absorvância. Com os filmes produzidos com lavagem, tal não acontece, devido à remoção deste excedente, evitando assim danos futuros a nível da estrutura multicamada. Estes dados foram obtidos pela subtração das absorvâncias correspondentes aos comprimentos de onda 360 e 600 nm. Foi também subtraído o primeiro valor, de modo a iniciar ambos os valores a partir do zero.

Uma vez que as possibilidades de produção dos testes eram vastas, optou-se então por tentar

## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

simular as condições de pulverização de Paulo Zagalo e Pedro Custódio [51, 52], que obtiveram resultados interessantes. Segundo estes, os melhores resultados foram obtidos com a execução de 3 pulverizações através de um frasco de perfume. Para simular este procedimento, foram realizadas 3 pulverizações de 0,5 segundos para cada solução. Foram então produzidos 8 filmes, de forma a estudar o efeito do aumento do tempo de espera com e sem lavagem.

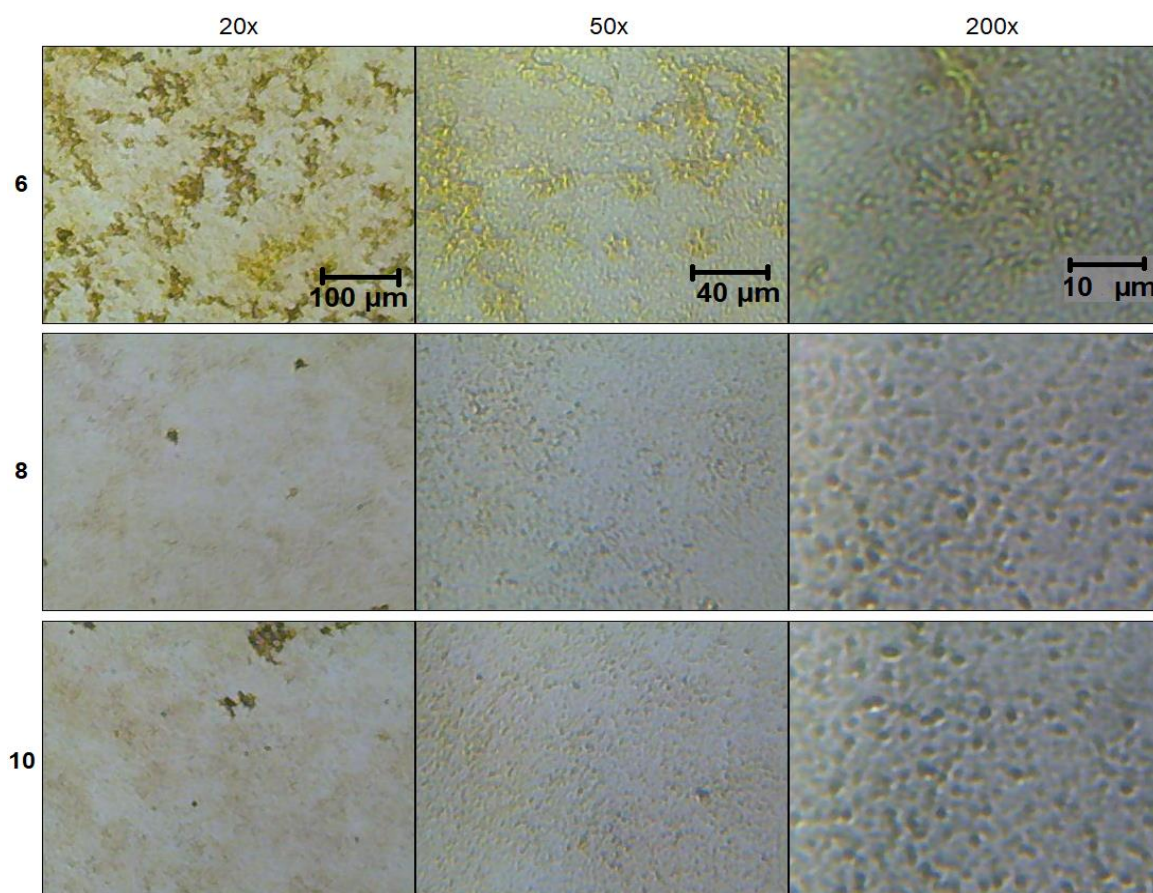


**Figura 5.12** – Diferença de absorvância dos filmes 6, 8 e 10, entre 360 nm e 600 nm, em função do número de bicamadas, tendo estes sido produzidos com PAH/PAZO sem lavagem.

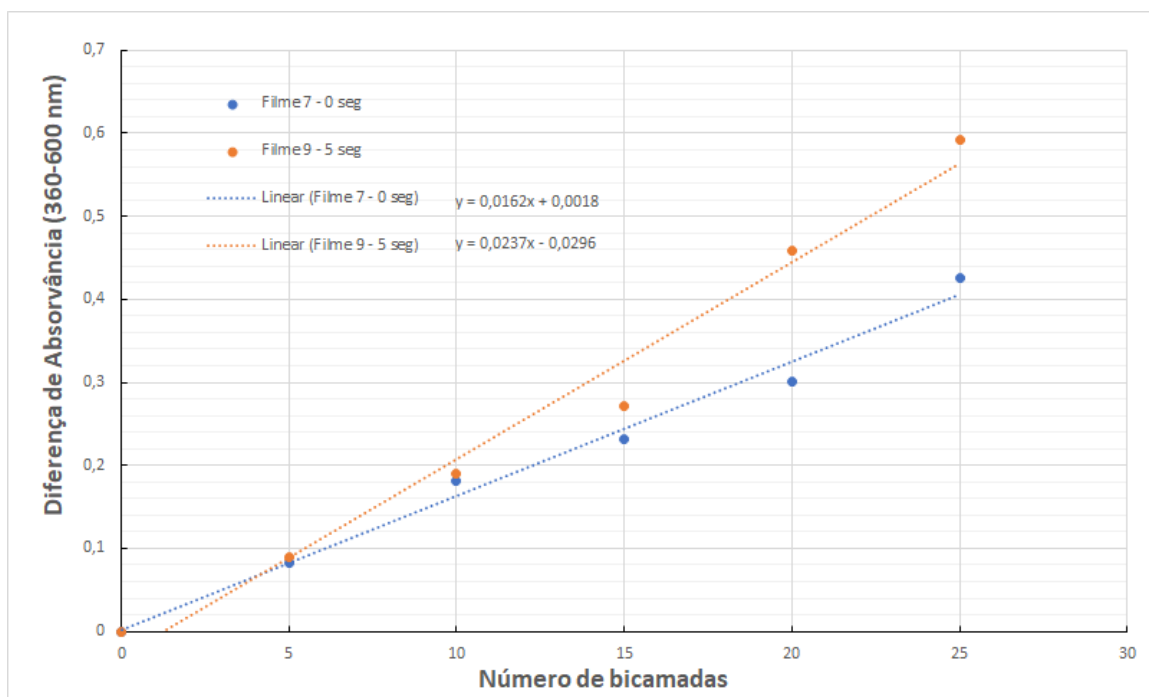
Através das imagens obtidas por microscópio ótico, Figura 5.13, é possível compreender os valores superiores de absorvância do filme 6 face aos outros. Já o filme 8 e 10 revelam uma homogeneidade próxima.

Semelhante ao que aconteceu com os filmes 4 e 5, as absorvâncias dos filmes 7 e 9 comprovaram, na Figura 5.14, que, com a etapa de lavagem, o incremento do tempo de espera provoca um aumento da quantidade de material a ser adsorvido no substrato. Ainda assim, é considerável a diferença de absorvância entre filmes com e sem lavagem. No que diz respeito à linearidade no crescimento, os filmes com tempo de espera nulos manifestaram os melhores resultados. Contudo, como os dados não foram obtidos sequencialmente, poderá ter ocorrido falhas na medição do espectrofotômetro, impedindo assim o fundamento de uma conclusão. Tendo este obstáculo, optou-se por produzir mais 3 filmes, apenas com a etapa de lavagem para respeitar a técnica LbL. Estes dados foram obtidos sequencialmente para evitar falhas na medição das absorvâncias.

## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS



**Figura 5.13** – Imagens dos filmes 6, 8 e 10, produzidos com PAH/PAZO ambos com concentrações de  $10^{-2}$  M obtidas por microscópio ótico. Filme 6 foi produzido com tempo de espera de 0 segundos, o 8 de 5 segundos e o 10 de 10 segundos.

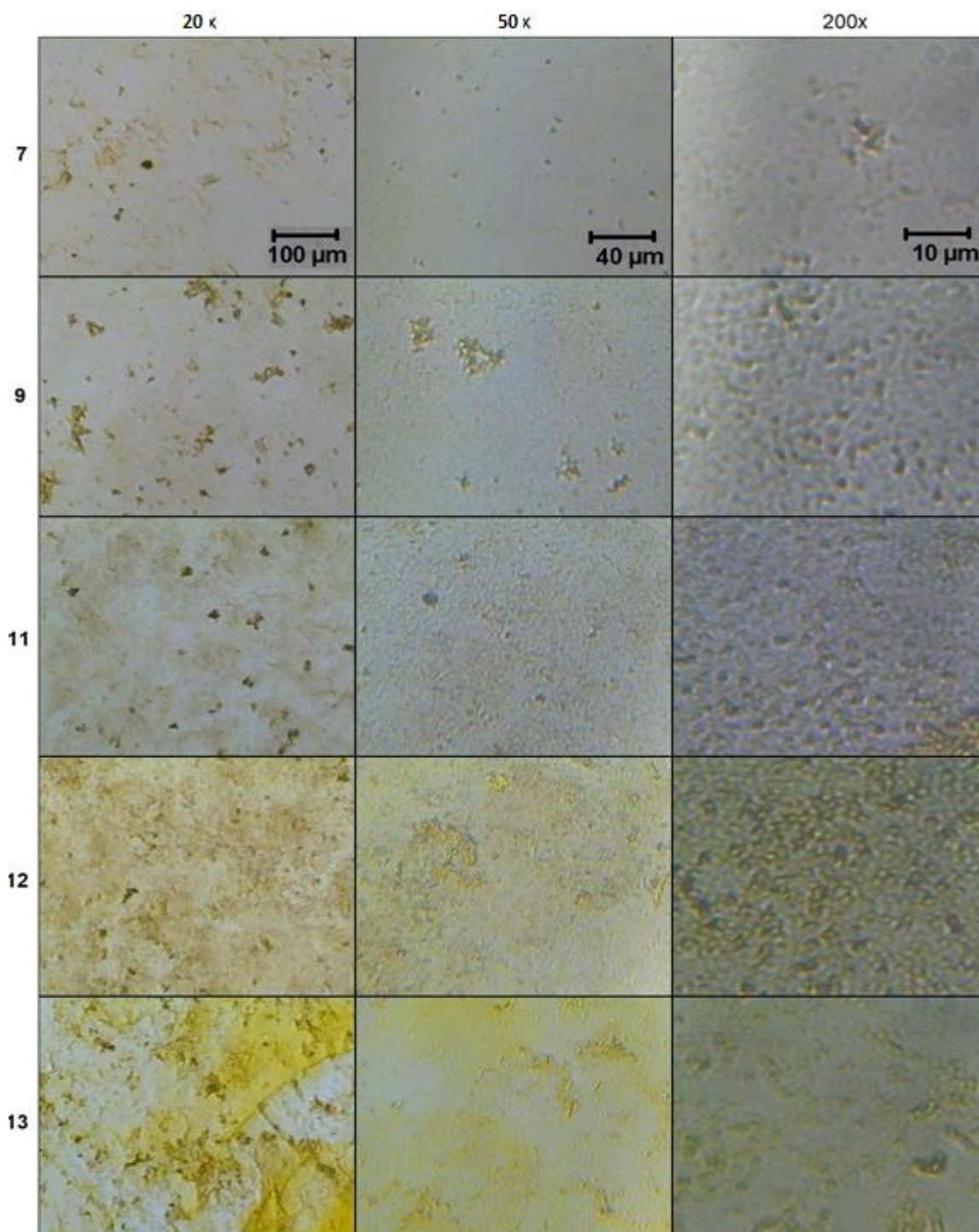


**Figura 5.14** - Diferença de absorvância, entre 360 nm e 600 nm, dos filmes 7 e 9, em função do número de bicamadas, produzidos com PAH/PAZO com lavagem.



## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Visualmente, as imagens dos filmes 11, 12 e 13, obtidas por microscopia ótica, Figura 5.15, revelam uma maior adsorção de material que os filmes anteriores. O tempo de espera já tinha sido revelado como um fator positivamente influente, para a produção de filmes com lavagem, no crescimento das camadas do filme. Este demonstrou ser diretamente proporcional até a um certo valor. No entanto, para estes 3 filmes, apresentou um limite. Tal aconteceu para um tempo de espera de 3 minutos.

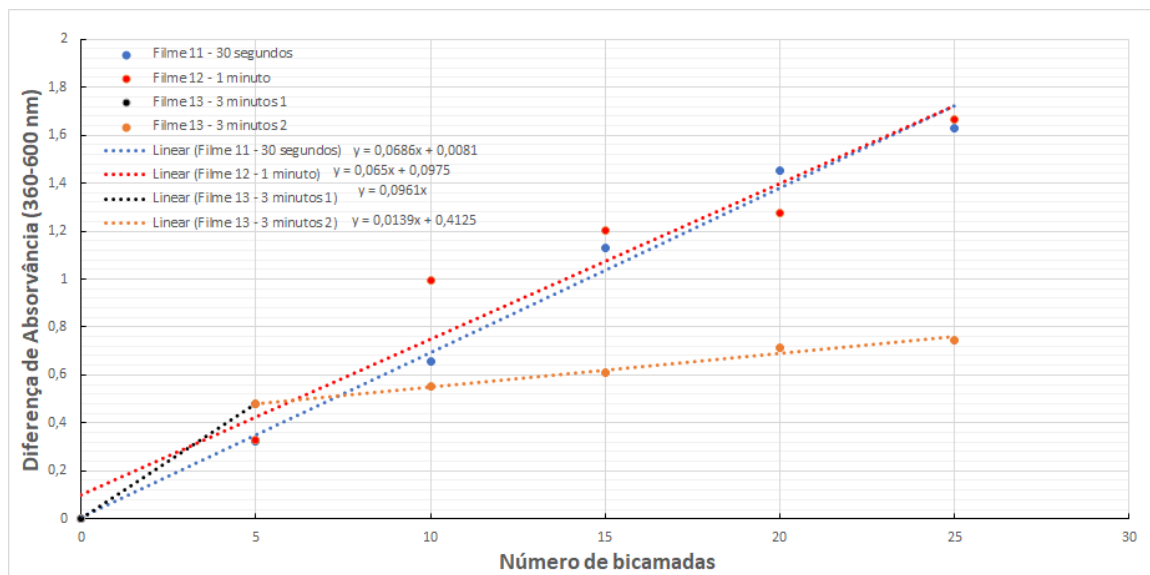


**Figura 5.15** – Imagens adquiridas através do microscópio ótico dos filmes 7, 9, 11, 12 e 13, produzidos com PAH/PAZO.

## CAPÍTULO 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A falta de homogeneidade do filme 13, é perceptível, em comparação com os outros dois, que pode ser explicada pelas bolhas de ar que se criam no interior do pulverizador, dado o longo tempo de espera. O filme 12, pela informação obtida da Figura 5.14, parece conter uma quantidade de material adsorvido relativamente superior ao filme 11, o que indica, dados os valores de absorvância semelhantes, que o 12 é menos homogêneo.

O gráfico da Figura 5.16 demonstra resultados interessantes. Enquanto que a absorvância parece ter atingido um limite para os filmes 11 e 12, ou seja, a partir de um determinado tempo de espera a absorvância está limitada, para o filme 13 foi diferente. Mais tarde encontraram-se problemas nos pulverizadores originados pelo longo tempo de espera. Após cada pulverização, criam-se bolhas de ar no interior dos pulverizadores derivado ao escorrimento da própria solução ao longo do tempo. Uma vez que o tempo de pulverização é reduzido e que o pulverizador funciona por tromba de água, a quantidade de solução pulverizada vai ser muito inferior. Tal efeito é observado nos resultados da Figura 5.16. A partir das 5 bicamadas, a quantidade de solução adsorvida pelo substrato é substancialmente inferior, porém, esta assume um comportamento linear. Isto indica que, apesar da quantidade de solução pulverizada ser inferior, mantém-se aproximadamente constante. Os valores de absorvância iniciais do filme 13, foram superiores aos restantes, derivado à limpeza dos pulverizadores, diminuindo seguidamente dados os problemas encontrados.



**Figura 5.16** – Diferença de absorvância dos filmes 11, 12 e 13, entre 360 nm e 600 nm, produzidos com PAH/PAZO com etapa de lavagem.

## CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS

Neste capítulo é feita uma abordagem e crítica aos resultados obtidos ao longo do trabalho realizado e, é também, realizada uma análise ao que deverá ser estudado e praticado com o sistema, para um aprimoramento deste.

### 6.1. Conclusões

Foi desenvolvido um sistema automático de pulverização para a produção de filmes finos LbL. O sistema implementado apresenta uma construção simples, prática e acessível. Pretendia-se que este sistema tornasse o processo de produção de filmes LbL mais célere e com minimização de intervenção humana, sem, contudo, comprometer a qualidade dos filmes produzidos. Este sistema foi testado preparando-se filmes PAH/GO e PAH/PAZO.

Os primeiros filmes de PAH/GO revelaram que é possível a produção de filmes de qualidade a partir de soluções aquosas destes compostos. Verificou-se que a etapa de lavagem reduz a quantidade de solução adsorvida no substrato, não comprometendo, no entanto, a linearidade do crescimento do filme. Estes ainda manifestaram a necessidade da utilização de, no mínimo, três pulverizadores para uma produção com lavagem, ou duas, para sem lavagem. Caso contrário a formação de aglomerados iria obstruir a passagem de solução para a pulverização, contribuindo assim para filmes de má qualidade. Ainda assim, foi possível obter um crescimento linear dos filmes, com e sem a etapa de lavagem, muito semelhante ao obtido por Custódio [52] e Quirina [53].

Relativamente aos filmes produzidos com o protótipo finalizado, com soluções de PAH e PAZO, estes foram divididos por números de pulverizações. Inicialmente, os cinco primeiros filmes foram pulverizados uma vez para cada solução, enquanto que os restantes foram pulverizados três vezes para simular as condições do frasco de perfume usado por Custódio e Zagalo [51, 52]. Filmes pulverizados sob as mesmas condições controláveis têm crescimento igual, demonstrando que o sistema funciona bem. A etapa de lavagem foi estudada na produção do filme 4, demonstrando o que aconteceu para os primeiros filmes produzidos com PAH e óxido de grafeno.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS

---

A etapa de lavagem retira o excedente, diminuindo assim a absorvância obtida. Porém, alguns dos dados assumiram valores inferiores aos esperados, podendo assim concluir que existe remoção de material para além do excedente. Ainda com a etapa de lavagem foi estudada a influência do tempo de espera, produzindo assim o filme 5 com 5 segundos de espera e mantendo as restantes condições dos filmes anteriores. Como seria de esperar, os resultados de absorvância aumentaram. Para as primeiras 5 bicamadas, a adsorção de material foi superior às restantes, no entanto, desde então, o filme obteve um crescimento linear.

O teste da influência do tempo de espera nos filmes sem lavagem, revelou uma proporcionalidade inversa entre este e o crescimento dos filmes. Isto indica, que o reduzido tempo de espera, impede o escoamento da solução pulverizada, o que pode levar a interiorização de material não adsorvido entre camadas. Mais tarde, tal pode originar o colapso da estrutura multicamada. Sendo necessários estudos mais aprofundados neste tipo de produção, há a necessidade de encontrar o tempo de espera ideal para a adsorção completa da camada e a remoção do excedente por escoamento deste. Consequentemente, existe a possibilidade de diminuir o tempo de produção dos filmes finos retirando a etapa de lavagem, não comprometendo os resultados obtidos.

O estudo da influência do tempo de espera, mas no caso da produção com lavagem, mostrou um aumento da absorvância com o aumento do tempo de espera. Quando o tempo de pulverização é, na sua totalidade, inferior, há uma menor quantidade de solução pulverizada, num espaço de tempo superior, o que se deve à formação de bolhas de ar.

O efeito do tempo de espera pode ser positivo ou negativo. Foi perfeitamente perceptível, o aumento de adsorção com o aumento do tempo de espera para 30 segundos, no entanto, para tempos de espera superiores, este demonstrou efeitos negativos na qualidade do filme. Assim sendo, mesmo ainda sendo um fator de estudo, o tempo de espera não deve ultrapassar os 30 segundos.

O curto espaço de tempo disponível para os testes, dificultou o estudo aprofundado do sistema. Ainda assim, é possível afirmar que o sistema, com testes mais minuciosos e com o mesmo material, encontra-se capacitado de produzir filmes de ótima qualidade, igualando os resultados obtidos pela técnica de imersão. A praticabilidade foi atingida e os tempos de execução foram aproximados ao pretendido, que, com o devido estudo das variáveis que influenciam a produção dos filmes, pode ainda ser reduzido consideravelmente.

### 6.2. Perspetivas Futuras

Após a análise efetuada no protótipo desenvolvido, é possível a antevisão do que poderá de certa forma influenciar positivamente o melhoramento do sistema.

Sem proceder a mudanças do sistema, deverão ser executados vários testes aos fatores que influenciam a qualidade e o tempo de produção dos filmes finos. Ou seja, no caso deste trabalho,



## **CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS**

---

a distância entre pulverizador e substrato usada, foi a que providenciou melhores resultados nos testes com corante e que coincidiu com a usada com outros autores, mesmo com pulverizadores diferentes. Ainda assim, tal fator deverá ser estudado, dadas as condições pós finalização do protótipo, como, por exemplo, a distribuição da pressão. Tal como ocorreu com a distância, também a pressão se manteve (teoricamente) constante, necessitando, assim, de estudos intensivos. Deverão, também, ser testados todos os outros fatores, de um modo mais rigoroso, de forma a compreender melhor a variação que estes produzem nos resultados obtidos.

Olhando de uma forma mais crítica para os constituintes do sistema, que poderão ser responsáveis por alguns defeitos na produção de filmes, será necessário ocorrer a algumas mudanças. À partida, não terá que haver grandes modificações na programação, exceto as correspondentes às mudanças dos constituintes em si. De longe a mais relevante, será a troca do sistema de canalização do ar. O material e a montagem rudimentar das tubagens, ajuda o aparecimento de várias fugas, que para além de dificultarem a regulação correta da pressão, torna o sistema menos eficaz energeticamente. Desenvolvendo um sistema de canalização com a mesma configuração, mas otimizado, é possível recuperar grande parte do espaço ocupado e diminuir consideravelmente as fugas. As válvulas de água devem ser trocadas para umas próprias para ar, visto promoverem a ocorrência de fugas. Caso ocorra esta alteração da parte de canalização do ar, é possível retirar duas das sete válvulas, sendo apenas necessário uma válvula por pulverizador e consequentemente a utilização de apenas cinco relés e menos cablagem associada. No que diz respeito à componente de pulverização do sistema, os pulverizadores revelaram vários defeitos, nomeadamente a produção de bolhas de ar com o aumento do tempo de espera. Tendo em conta que estes já promovem resultados interessantes e não têm a melhor atomização do mercado, é possível afirmar que, com a troca para um produto superior, o sistema encontra-se capaz de produzir filmes finos de alta qualidade.

De um ponto de vista mais otimista, seria interessante adicionar ao sistema uma balança de cristal de quartzo, para obter um controlo a tempo real da espessura das camadas pulverizadas e um extrator de solução excedente. A nível de segurança do utilizador, será necessário a implementação de um sistema de exaustão, de modo a evitar o contacto entre este e as soluções.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] J. J. Richardson, J. Cui, M. Björnmalm, J. A. Braunger, H. Ejima, and F. Caruso, "Innovation in Layer-by-Layer Assembly," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 23, pp. 14828–14867, Dec. 2016. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00627](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00627)
- [2] "Nano." [Online]. Disponível: <https://www.nano.gov/>. [Consultado: 17-Jan-2019].
- [3] Z. Zhang, Y. Tang, J. Chen, and J. Chen, "Influence of low sputtering pressure on structural, electrical and optical properties of Al-doped zinc oxide thin films," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 495, pp. 76–81, Aug. 2016. DOI: [doi.org/10.1016/j.physb.2016.05.015](https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.05.015).
- [4] A. A. Muthukumaraswamy *et al.*, "Thin-Film Magnetic Inductor for Integrated Power Management," *Proc. - Electron. Components Technol. Conf.*, pp. 1485–1490, 2017. DOI: [10.1109/ECTC.2017.289](https://doi.org/10.1109/ECTC.2017.289).
- [5] J. E. Greene, "Tracing the 4000 year history of organic thin films: From monolayers on liquids to multilayers on solids," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 2, no. 1, 2015. DOI: [doi.org/10.1063/1.4907770](https://doi.org/10.1063/1.4907770).
- [6] S. A. Hussain, S. Deb, and D. Bhattacharjee, "Langmuir-Blodgett technique a unique tool for fabrication of Ultrathin Organic Films . Abstract : History of Langmuir-Blodgett ( LB ) films : LB compatible material " vol. 4, no. July 2005, pp. 1–8, 2005.
- [7] M. C. Petty, "Preface," in *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, Cambridge: Cambridge University Press, 1996, pp. xiii-xiv. DOI: [doi.org/10.1017/CBO9780511622519.001](https://doi.org/10.1017/CBO9780511622519.001).
- [8] M. Raposo, O. N. Oliveira Jr., and A. Dhanabalan, "CapNalwa.pdf," *Langmuir-Blodgett (LB) and self-assembled (SA) films*, in: *Handbook of Surfaces and Interfaces of materials*. 2001. DOI: [doi.org/10.1007/0-306-48108-1\\_14](https://doi.org/10.1007/0-306-48108-1_14).
- [9] B. I. Cap, "421 Cambridge Books Online © Cambridge University Press, 2010" pp. 421–429, 2016.
- [10] A. Ulman, "(1996). Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. Chemical Reviews", 96(4), 1533–1554, pp. 1–22, 1997. DOI: [10.1021/cr9502357](https://doi.org/10.1021/cr9502357).
- [11] G. Decher, J. Hong, and J. Schmitt, "Build-up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process", *J. Makromol Chem Macromol Symp*, vol. 46, p. 321, 1991. DOI: [doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90417-A](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90417-A).
- [12] J. J. Kirkland, "Porous Thin-Layer Modified Glass Bead Supports for Gas Liquid Chromatography", *Anal. Chem.*, vol. 37, no. 12, pp. 1458–1461, 1965. DOI: [10.1021/ac60231a004](https://doi.org/10.1021/ac60231a004).
- [13] I. R.K., "Multilayers of colloidal particles", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 21, no. 6, pp. 569–594, 1966. DOI: [doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90018-3).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [14] G. Decher, "Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites" *Science*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, 1997. DOI: [doi.org/10.1126/science.277.5330.1232](https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232).
- [15] G. J. Kellogg, A. M. Mayes, W. B. Stockton, M. Ferreira, M. F. Rubner, and S. K. Satija, "Neutron Reflectivity Investigations of Self-Assembled Conjugated Polyion Multilayers", *Langmuir*, vol. 12, no. 21, pp. 5109–5113, 1996. DOI: [10.1021/la960285m](https://doi.org/10.1021/la960285m).
- [16] S. Seo, S. Lee, and Y. T. Park, "Note: Automatic layer-by-layer spraying system for functional thin film coatings", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, no. 3, 2016. DOI: [doi.org/10.1063/1.4945043](https://doi.org/10.1063/1.4945043).
- [17] K. C. Krogman, N. S. Zacharia, S. Schroeder, and P. T. Hammond, "Automated process for improved uniformity and versatility of layer-by-layer deposition", *Langmuir*, vol. 23, no. 6, pp. 3137–3141, 2007. DOI: [10.1021/la063085b](https://doi.org/10.1021/la063085b).
- [18] A. Izquierdo, S. S. Ono, J. C. Voegel, P. Schaaf, and G. Decher, "Dipping versus spraying: Exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly", *Langmuir*, vol. 21, no. 16, pp. 7558–7567, 2005. DOI: [10.1021/la047407s](https://doi.org/10.1021/la047407s).
- [19] S. S. Shiratori and M. F. Rubner, "pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes", *Macromolecules*, vol. 33, no. 11, pp. 4213–4219, 2000. DOI: [10.1021/ma991645q](https://doi.org/10.1021/ma991645q).
- [20] D. Yoo, S. S. Shiratori, and M. F. Rubner, "Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes", *Macromolecules*, vol. 31, no. 13, pp. 4309–4318, 1998. DOI: [10.1021/ma9800360](https://doi.org/10.1021/ma9800360).
- [21] Q. Ferreira *et al.*, "Determination of Degree of Ionization of Poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and Poly[1-[4-(3-carboxy-4 hydroxyphenylazo)benzene sulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt] (PAZO) in Layer-by-Layer Films using Vacuum Photoabsorption Spectroscopy", *Langmuir*, vol. 29, no. 1, pp. 448–455, Jan. 2013. DOI: [10.1021/la304036h](https://doi.org/10.1021/la304036h).
- [22] M. Raposo, Q. Ferreira, A. R. Monteiro Timóteo, P. A. Ribeiro, and A. M. B. do Rego, "Contribution of counterions and degree of ionization for birefringence creation and relaxation kinetics parameters of PAH/PAZO films", *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 11, p. 114504, Sep. 2015. DOI: [doi.org/10.1063/1.4930802](https://doi.org/10.1063/1.4930802).
- [23] M. Raposo and Osvaldo N. Oliveira, "Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) in Layer-by-Layer Films", *Langmuir* 2002, 18, 18, 6866–6874. DOI: [10.1021/la0259048](https://doi.org/10.1021/la0259048).
- [24] M. Raposo, R. S. Pontes, and L. H. C. Mattoso, and O. N. Oliveira, "Kinetics of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Self-Assembled Films", *Macromolecules* 1997, 30, 20, 6095–6101. DOI: [10.1021/ma970228f](https://doi.org/10.1021/ma970228f).
- [25] Maria Raposo and Osvaldo N. Oliveira, "Energies of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Layer-by-Layer Films", *Langmuir* 2000, 16, 6, 2839–2844. DOI: [10.1021/la990945y](https://doi.org/10.1021/la990945y).
- [26] "Layer-by-Layer technology." [Online]. Disponível: <http://www.surflay.com/en/projects/layer-by-layer.php>. [Consultado: 19-Mar-2019].
- [27] J. Cho, K. Char, J. D. Hong, and K. B. Lee, "Fabrication of Highly Ordered Multilayer Films", *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 14, pp. 1076–1078, 2001. DOI: [doi.org/10.1002/1522-4095\(200107\)13:14<1076::AID-ADMA1076>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1522-4095(200107)13:14<1076::AID-ADMA1076>3.0.CO;2-M).
- [28] S. S. Lee, J. D. Hong, C. H. Kim, K. Kim, J. P. Koo, and K. B. Lee, "Layer-by-layer deposited multilayer assemblies of ionene-type polyelectrolytes based on the spin-coating method," *Macromolecules*, vol. 34, no. 16, pp. 5358–5360, 2001. DOI: [10.1021/ma0022304](https://doi.org/10.1021/ma0022304).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [29] P. A. Chiarelli, M. S. Johal, J. L. Casson, J. B. Roberts, J. M. Robinson, and H. L. Wang, "Controlled fabrication of polyelectrolyte multilayer thin films using spin-assembly," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 15, pp. 1167–1171, 2001. DOI: [doi.org/10.1002/1521-4095\(200108\)13:15<1167::AID-ADMA1167>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200108)13:15<1167::AID-ADMA1167>3.0.CO;2-A).
- [30] Y. Li, X. Wang, and J. Sun, "Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 18, pp. 5998–6009, 2012. DOI: [10.1039/c2cs35107b](https://doi.org/10.1039/c2cs35107b).
- [31] J. B. Schlenoff, S. T. Dubas, and T. Farhat, "Sprayed polyelectrolyte multilayers," *Langmuir*, vol. 16, no. 26, pp. 9968–9969, 2000. DOI: [10.1021/la001312i](https://doi.org/10.1021/la001312i)
- [32] N. Fukao, K. H. Kyung, K. Fujimoto, and S. Shiratori, "Automatic spray-LBL machine based on in-situ QCM monitoring," *Macromolecules*, vol. 44, no. 8, pp. 2964–2969, 2011. DOI: [10.1021/ma200024w](https://doi.org/10.1021/ma200024w).
- [33] K. C. Krogman, N. S. Zacharia, S. Schroeder, and P. T. Hammond, "Automated Process for Improved Uniformity and Versatility of Layer-by-Layer Deposition," *Langmuir*, vol. 23, no. 6, pp. 3137–3141, Mar. 2007. DOI: [10.1021/la063085b](https://doi.org/10.1021/la063085b).
- [34] G. M. Nogueira, D. Banerjee, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, "Spray-layer-by-layer assembly can more rapidly produce optical-quality multistack heterostructures," *Langmuir*, vol. 27, no. 12, pp. 7860–7867, 2011. DOI: [10.1021/la200790g](https://doi.org/10.1021/la200790g).
- [35] P. H. B. Aoki, D. Volpati, F. C. Cabrera, V. L. Trombini, A. Riul, and C. J. L. Constantino, "Spray layer-by-layer films based on phospholipid vesicles aiming sensing application via e-tongue system," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 4, pp. 862–871, 2012. DOI: [doi.org/10.1016/j.msec.2012.02.004](https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.02.004).
- [36] "Raspberry Pi 3: Specs, benchmarks & testing - The MagPi MagazineThe MagPi Magazine." [Online]. Disponível: <https://www.raspberrypi.org/magpi/raspberry-pi-3-specs-benchmarks/>. [Consultado: 22-Jan-2019].
- [37] "Raspberry Pi 3 Model B+ - Raspberry Pi." [Online]. Disponível: <https://www.raspberrypi.org/products/raspberry-pi-3-model-b-plus/>. [Consultado: 22-Jan-2019].
- [38] "Raspberry Pi: Belegung GPIO (Banana Pi und WiringPi)." [Online]. Disponível: <https://www.elektronik-kompodium.de/sites/raspberry-pi/1907101.htm>. [Consultado: 22-Jan-2019].
- [39] "Electromagnet | instrument | Britannica.com." [Online]. Disponível: <https://www.britannica.com/science/electromagnet#ref244720>. [Consultado: 22-Jan-2019].
- [40] "Velleman IO for Arduino VMA436: MÓDULO DE RELÉ DE 8 CANAIS – Velleman – Wholesaler and developer of electronics." [Online]. Disponível: <https://www.velleman.eu/products/view?id=439228&country=us&lang=pt>. [Consultado: 22-Mar-2019].
- [41] "Módulo de relé de 8 canais - Velleman VMA436." [Online]. Disponível: [https://mauser.pt/catalog/product\\_info.php?products\\_id=82337](https://mauser.pt/catalog/product_info.php?products_id=82337). [Consultado: 22-Jan-2019].
- [42] "ASCO Product Catalog 35 - General Service, Special Service, Valve Automation & More!" [Online]. Disponível: <https://www.asco.com/en-us/Pages/asco-catalog.aspx>. [Consultado: 22-Jan-2019].
- [43] "Velleman IO for Arduino VMA422: VÁLVULA DE ÁGUA – Velleman – Wholesaler and

## BIBLIOGRAFIA

---

- developer of electronics.” [Online]. Disponível: <https://www.velleman.eu/products/view/?id=439202>. [Consultado: 22-Jan-2019].
- [44] P. Acarnley, *Stepping motors*, 4th ed. London: Institution of Electrical Engineers, 2007.
- [45] “Velleman IO for Arduino VMA401: 5 VDC STEPPER MOTOR WITH ULN2003 DRIVER BOARD – Velleman – Wholesaler and developer of electronics.” [Online]. Disponível: <https://www.velleman.eu/products/view/?id=435560>. [Consultado: 22-Mar-2019].
- [46] “Informações técnicas.” [Online]. Disponível: <https://www.rolisa.pt/informacoes-tecnicas/>. [Consultado: 24-Mar-2019].
- [47] “Pulverizador Dismoer D-180.” [Online]. Disponível: <http://www.dismoer.com/aerografos/902-pulverizador-dismoer-d-180-8434683001405.html>. [Consultado: 15-Mar-2019].
- [48] “Casa Santos - Produtos - Compressores - Compressor Kevin Line 24 Litros.” [Online]. Disponível: <http://www.casasantos.com.pt/produtos.php?id=1035>. [Consultado: 22-Mar-2019].
- [49] “28BYJ-48 Stepper Motor Pinout Wiring, Specifications, Uses Guide & Datasheet.” [Online]. Disponível: <https://components101.com/motors/28byj-48-stepper-motor>. [Consultado: 29-Jan-2019].
- [50] Q. Li, G. Q. Chen, L. Liu, and S. E. Kentish, “Spray assisted layer-by-layer assembled one-bilayer polyelectrolyte reverse osmosis membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 564, no. June, pp. 501–507, 2018. DOI: [doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.047](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.047)
- [51] P. M. Zagalo, (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa), “Medição do Efeito Eletrónico em Filmes Poliméricos,” 2017.
- [52] P. I. Custódio, (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa), “Desenvolvimento de heterojunções híbridas nanoestruturadas para aplicação em células solares” 2016.
- [53] Q. A. F. Ferreira, (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa), “Estudo da formação de filmes nanoestruturados para aplicação em fotónica.” 2007.





## **CÓDIGO DO SISTEMA AUTOMATIZADO**



## A. CÓDIGO DO SISTEMA AUTOMATIZADO

---

```
import RPi.GPIO as GPIO
import time
from tkinter import *

GPIO.setmode(GPIO.BOARD)

ControlPin = [29,31,33,37,7,11,13,15,16,18,22]

for pin in ControlPin:
    GPIO.setup(pin,GPIO.OUT)
    GPIO.output(pin,0)

quarto = 10
channel = 7
channel2 = 11
channel3 = 13
channel4 = 15
channel5 = 16
channel6 = 18
channel7 = 22
channel8 = 29
channel9 = 31
channel10 = 33
channel11 = 37
camadas1 = 0
n = 0

global count

count = 0
a = 0
b = 0
c = 0
p = 0
bic = 0

#Valvula entrada de ar
def valvula1_on():
    GPIO.output(channel, GPIO.HIGH)

def valvula1_off():
    GPIO.output(channel, GPIO.LOW)

#Valvula de escape
def valvula2_on():
    GPIO.output(channel2, GPIO.HIGH)

def valvula2_off():
    GPIO.output(channel2, GPIO.LOW)

#Valvula de solucao cationica
def valvula1c_on():
    GPIO.output(channel3, GPIO.HIGH)

def valvula1c_off():
    GPIO.output(channel3, GPIO.LOW)

#Valvula de lavagem
def valvula2l_on():
```

## A. CÓDIGO DO SISTEMA AUTOMATIZADO

---

```
GPIO.output(channel4, GPIO.HIGH)

def valvula2l_off():
    GPIO.output(channel4, GPIO.LOW)

#Valvula de solução anionica
def valvula3a_on():
    GPIO.output(channel5, GPIO.HIGH)

def valvula3a_off():
    GPIO.output(channel5, GPIO.LOW)

#Valvula de lavagem
def valvula4l_on():
    GPIO.output(channel6, GPIO.HIGH)

def valvula4l_off():
    GPIO.output(channel6, GPIO.LOW)

#Valvula de secagem
def valvula5_on():
    GPIO.output(channel7, GPIO.HIGH)

def valvula5_off():
    GPIO.output(channel7, GPIO.LOW)

#fullstepping
seqf = [ [1,1,0,0], [0,1,1,0], [0,0,1,1], [1,0,0,1]]
#halfstepping
seq = [ [1,0,0,0], [1,1,0,0], [0,1,0,0], [0,1,1,0], [0,0,1,0], [0,0,1,1],
[0,0,0,1], [1,0,0,1] ]

def stepmotorr(quarto):
    for i in range(quarto):
        for halfstep in range(4):
            for pin in range(4):
                GPIO.output(ControlPin[pin], seqf[halfstep][pin])
                time.sleep(0.01)

def stepmotorcr(quarto):
    for i in range(quarto):
        for halfstep in range(3,-1,-1):
            for pin in range(3,-1,-1):
                GPIO.output(ControlPin[pin], seqf[halfstep][pin])
                time.sleep(0.01)

#função de desligar válvulas para nr de lamelas = 10
def desliga():
    global y, n, camadas1, p, bic, bicamada

    p = 0
    GPIO.output(29, 0)
    GPIO.output(31, 0)
    GPIO.output(33, 0)
    GPIO.output(37, 0)
```

## A. CÓDIGO DO SISTEMA AUTOMATIZADO

---

```
time.sleep(esperas)
print('y=', y)

if lamelas > 1 and lamelas <= 10:

    if y == (lamelas+3):
        if ((10 - (lamelas + 3)) >= 0):
            stepmotorr(quarto*(10 - (lamelas + 3)))
            n = 0
            bic = bic + 1
            bicamda.set(str(bic))
            camadas1 += 1

        if ((10 - (lamelas + 3)) < 0):
            stepmotorcr(abs(quarto*(10 - (lamelas + 3))))
            n = 0
            camadas1 += 1

    if y != (lamelas + 3):
        stepmotorr(quarto)
        n += 1

if lamelas == 1:
    if y != (lamelas + 3):
        stepmotorr(quarto)
        n += 1

    if y == (lamelas+3):
        stepmotorcr(quarto*4)
        n = 0
        camadas1 += 1
        bic += 1
        bicamda.set(str(bic))

window.after(5, inicio)

def click():
    global camadas, lamelas, pulv,tpulv, lavagens, esperas, pulver
    camada = textentry.get()
    lamela = textentry2.get()
    camadas = int(camada)
    lamelas = int(lamela)
    tpulv = float(textentry3.get())
    pulv = int(tpulv*1000)
    lavagem = textentry4.get()
    lavagens = int(lavagem)
    espera = textentry5.get()
    esperas = int(espera)
    pulverizações = textentry6.get()
    pulver = int(pulverizações)

def fecho():
    start_timer()
    global p
    valvula1_off()
    valvula2_on()
```

## A. CÓDIGO DO SISTEMA AUTOMATIZADO

---

```
time.sleep(0.5)
valvula1c_off()
valvula2l_off()
valvula3a_off()
valvula4l_off()
valvula5_off()
valvula2_off()
p += 1
window.after(5, inicio)

def desliga2():
    start_timer()
    global y, lamelas, quarto, n, camadas1, p, esperas, bic, bicamada
    p = 0
    GPIO.output(29, 0)
    GPIO.output(31, 0)
    GPIO.output(33, 0)
    GPIO.output(37, 0)
    time.sleep(esperas)
    if y != (lamelas + 1):
        stepmotorr(quarto*2)
        n += 1

    if y == (lamelas + 1):
        stepmotorcr(quarto*4)
        n = 0
        camadas1 += 1
        bic += 1
        bicamada.set(str(bic))
    window.after(5, inicio)

# Start main loop
def inicio():
    global y, x, camadas1, n, camadas, lamelas, pulv, lavagens, esperas, p,
    pulver, bic, bicamada
    if camadas1 == camadas:
        GPIO.output(29, 0)
        GPIO.output(31, 0)
        GPIO.output(33, 0)
        GPIO.output(37, 0)
    if camadas1 < camadas:
        start_timer()
        print('camadas =', camadas1)
        if n < (lamelas + 4):
            print('n =', n)
            y = n
            print(pulver)
            if lavagens == 1:
                if p < pulver:

                    valvula1_on()
                    if n <= (lamelas - 1):
                        valvula1c_on()
                    if (n >= 1 and n <= lamelas):
                        valvula2l_on()
                    if (n >= 2 and n <= lamelas + 1):
                        valvula3a_on()
                    if (n >= 3 and n <= lamelas + 2):
                        valvula4l_on()
                    if (n >= 4 and n <= lamelas + 3):
```

## A. CÓDIGO DO SISTEMA AUTOMATIZADO

---

```
        valvula5_on()

        print('p =',p)
        window.after(pulv, fecho)
    if p >= pulver:
        window.after(5, desliga)

if lavagens == 0:
    if lamelas == 1:
        if p < pulver:

            valvula1_on()
            if n <= (lamelas - 1):
                valvula1c_on()
            if (n >= 1 and n <= lamelas):
                valvula3a_on()
            if (n >= 2 and n <= lamelas + 1):
                valvula5_on()

            window.after(pulv, fecho)

        if p >= pulver:
            window.after(5, desliga2)

    if lamelas > 1:

        if p < pulver:

            valvula1_on()
            if n <= (lamelas - 1):
                valvula1c_on()
            if (n >= 1 and n <= lamelas):
                valvula2l_on()
            if (n >= 2 and n <= lamelas + 1):
                valvula3a_on()
            if (n >= 3 and n <= lamelas + 2):
                valvula4l_on()
            if (n >= 4 and n <= lamelas + 3):
                valvula5_on()

            print('p =',p)
            window.after(pulv, fecho)
        if p >= pulver:
            window.after(5, desliga)

def reset():
    global count, camadas1, n
    camadas1 = 0
    n = 0
    count = 1
    t.set("00:00:00")
    GPIO.output(channel, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel2, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel3, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel4, GPIO.LOW)
```

## A. CÓDIGO DO SISTEMA AUTOMATIZADO

---

```
GPIO.output(channel5, GPIO.LOW)
GPIO.output(channel6, GPIO.LOW)
GPIO.output(channel7, GPIO.LOW)
GPIO.output(channel8, GPIO.LOW)
GPIO.output(channel9, GPIO.LOW)
GPIO.output(channel10, GPIO.LOW)
GPIO.output(channel11, GPIO.LOW)
bic = 0
bicamada.set(0)

def start():
    global count
    count=0
    start_timer()
    inicio()
    bicamada.set(0)

def start_timer():
    global count
    timer()

def stop():
    global count, camadas1, n
    camadas1 = 0
    n = 0
    count=1
    GPIO.output(channel, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel2, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel3, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel4, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel5, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel6, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel7, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel8, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel9, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel10, GPIO.LOW)
    GPIO.output(channel11, GPIO.LOW)
    bic = 0
    bicamada.set(0)

def timer():
    global count
    if(count==0):
        d = str(t.get())
        h,m,s = map(int,d.split(":"))

        h = int(h)
        m=int(m)
        s= int(s)
        if(s<59):
            s+=1
        elif(s==59):
            s=0
            if(m<59):
                m+=1
            elif(m==59):
                h+=1
        if(h<10):
```

## A. CÓDIGO DO SISTEMA AUTOMATIZADO

---

```
        h = str(0)+str(h)
    else:
        h= str(h)
    if(m<10):
        m = str(0)+str(m)
    else:
        m = str(m)
    if(s<10):
        s=str(0)+str(s)
    else:
        s=str(s)
    d=h+" ":"+m+" ":"+s

    t.set(d)

def exit():
    GPIO.cleanup()
    window.destroy()
    bic = 0
    bicamada.set(0)

####MAIN
window = Tk()
window.title("Pulverizador Automático")
window.configure(background="black")

####variaveis
t = StringVar()
t.set("00:00:00")
lb = Label(window, textvariable=t,)
lb.grid(row=10, column=2,sticky=W)
lb.config(font=("arial 13 bold"), width=8)
a = IntVar()
b = IntVar()
c = IntVar()
d = IntVar()
e = IntVar()
f = IntVar()
bicamada = StringVar()

####LABEL
Label (window, text="Camadas:",width=14,bg="gray", fg="white", font="none 12
bold").grid(row=1, column=0, sticky=W)
Label (window, text="Lamelas:",width=14, bg="gray", fg="white", font="none 12
bold").grid(row=3, column=0, sticky=W)
Label (window, text="Tempo:",width=14, bg="gray", fg="white", font="none 12
bold").grid(row=5, column=0, sticky=W)
Label (window, text="Lavagem:",width=14, bg="gray", fg="white", font="none 12
bold").grid(row=7, column=0, sticky=W)
Label (window, text="Espera:",width=14, bg="gray", fg="white", font="none 12
bold").grid(row=9, column=0, sticky=W)
Label (window, text="bicamadas:" , width=14, bg="white", fg="black", font="none
12 bold").grid(row=10, column=2, rowspan = 1,sticky=W+N+S+E)
```

## A. CÓDIGO DO SISTEMA AUTOMATIZADO

---

```
Label(window, text="Pulver",width=14, bg="gray", fg="white", font="none 12
bold").grid(row=11, column=0, sticky=W)
Label(window, textvariable= bicamada , width=14, bg="white", fg="black",
font="none 12 bold").grid(row=11, column=2, rowspan = 2,sticky=W+N+S+E)
###TEXT BOX
textentry = Entry(window, font=('arial 14 bold'), textvariable = a, width=9,
bg="White")
textentry.grid(row=2,column=0,sticky=W)
textentry2 = Entry(window,font=('arial 14 bold'), textvariable = b,width=9,
bg="White")
textentry2.grid(row=4,column=0,sticky=W)
textentry3 = Entry(window,font=('arial 14 bold'), textvariable = c,width=9,
bg="White")
textentry3.grid(row=6,column=0,sticky=W)
textentry4 = Entry(window, font=('arial 14 bold'), textvariable = d, width=9,
bg="White")
textentry4.grid(row=8,column=0,sticky=W)
textentry5 = Entry(window, font=('arial 14 bold'), textvariable = e, width=9,
bg="White")
textentry5.grid(row=10,column=0,sticky=W)
textentry6 = Entry(window, font=('arial 14 bold'), textvariable = f, width=9,
bg="White")
textentry6.grid(row=12,column=0,sticky=W)

####BOTOES
Button(window, text="OK", width=6, command=click).grid(row=2,column=0, sticky=E)
Button(window, text="OK", width=6, command=click).grid(row=4,column=0, sticky=E)
Button(window, text="OK", width=6, command=click).grid(row=6,column=0, sticky=E)
Button(window, text="OK", width=6, command=click).grid(row=8,column=0, sticky=E)
Button(window, text="OK", width=6, command=click).grid(row=10,column=0,
sticky=E)
Button(window, text="OK", width=6, command=click).grid(row=12,column=0,
sticky=E)
Button(window, text="START", width=11,
bg="green",command=start).grid(row=0,column=2, columnspan=1, rowspan=4,
sticky=W+N+S+E)
Button(window, text="STOP", width=11,bg ="red",
command=stop).grid(row=4,column=2, columnspan=1, rowspan=3, sticky=W+N+S+E)
Button(window, text="RESET", width=11,bg="yellow",
command=reset).grid(row=7,column=2, columnspan=1, rowspan=2, sticky=W+N+S+E)
Button(window, text="EXIT", width=2, bg="red", command
=exit).grid(row=9,column=2, sticky=W+S+N+E)

window.mainloop()
```

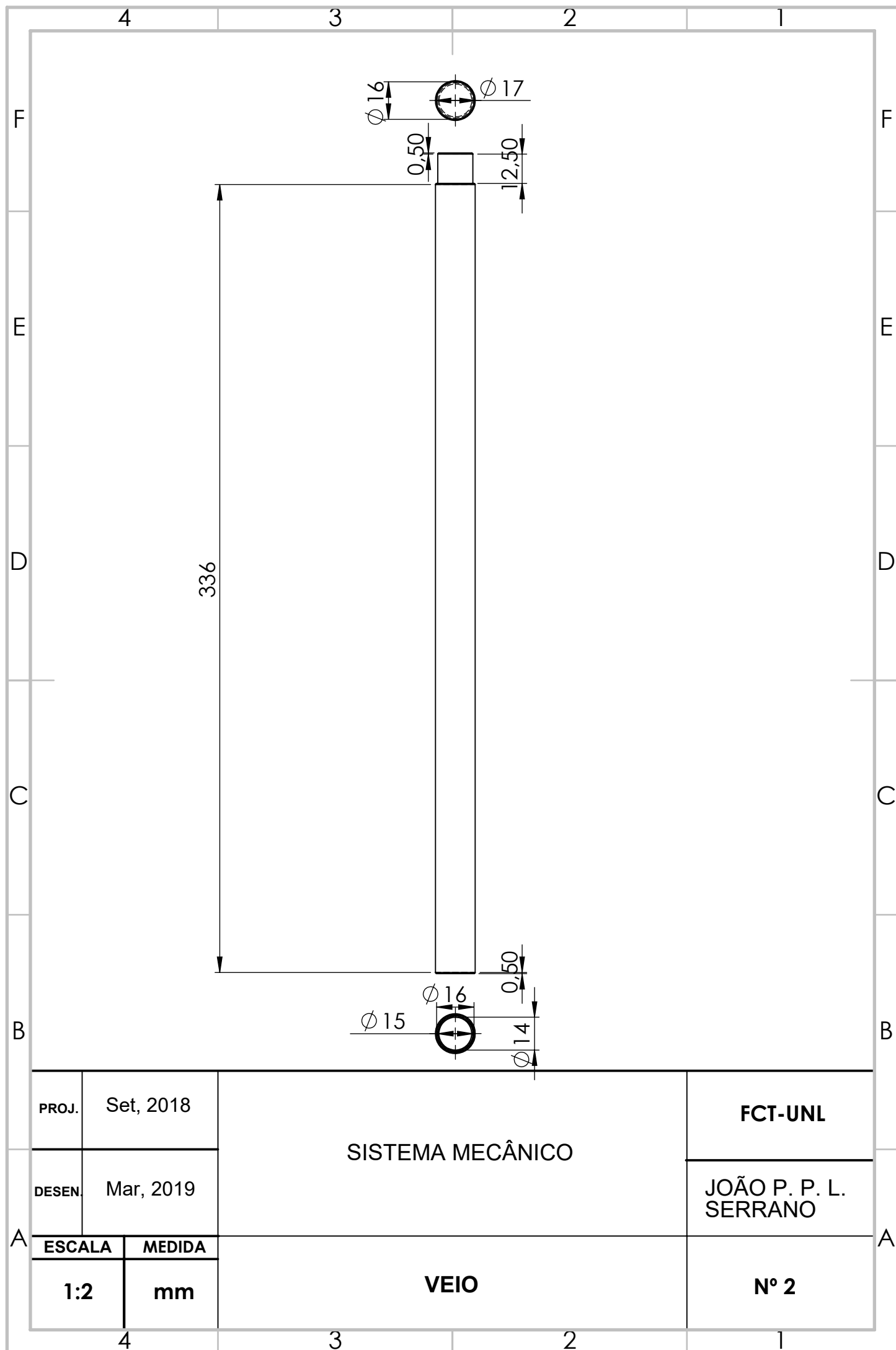


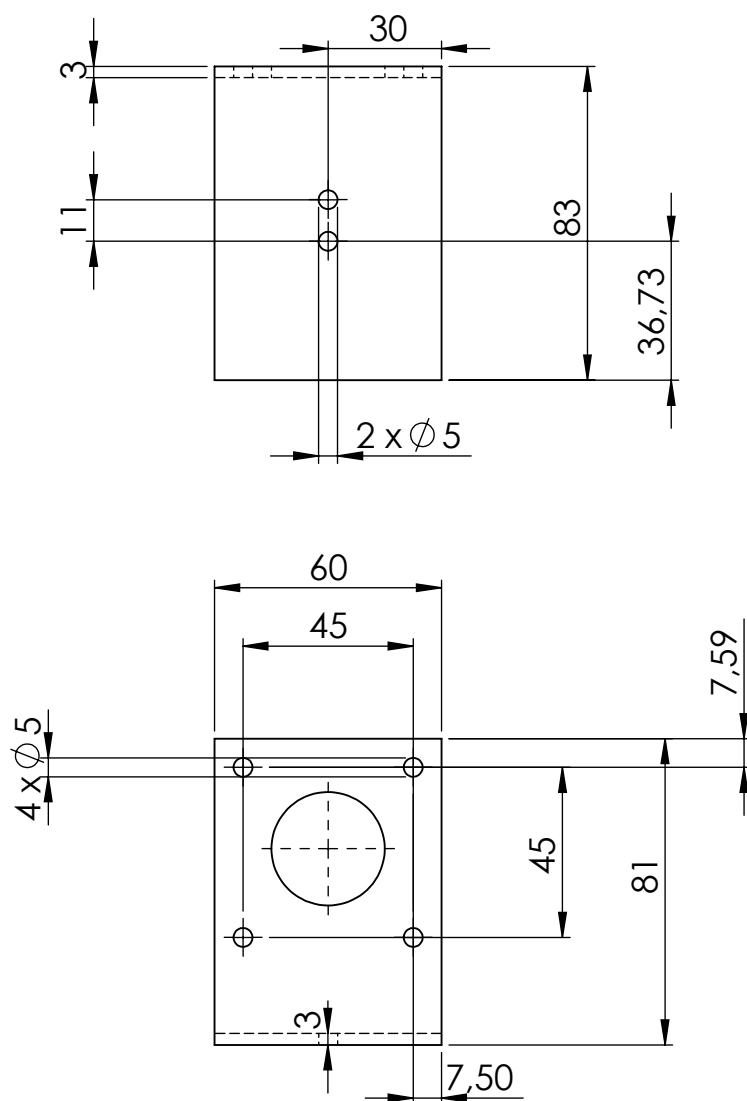
ANEXOS



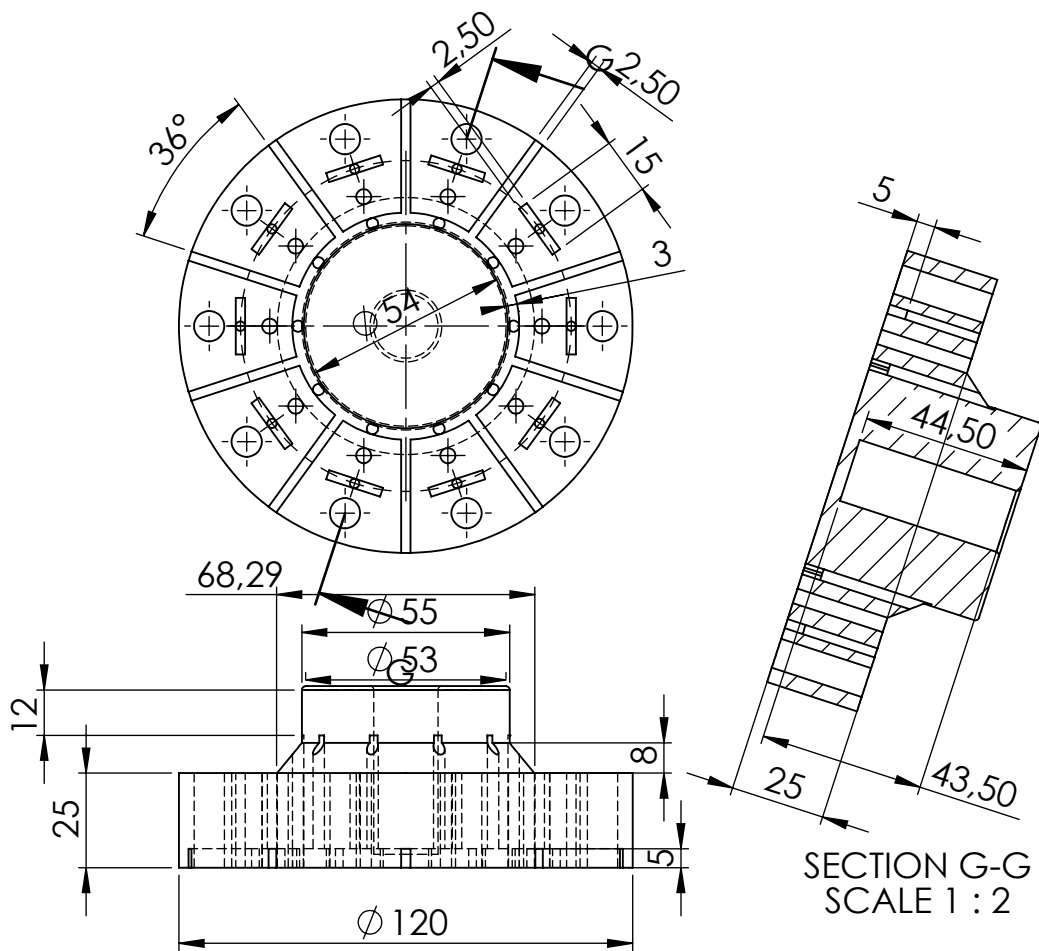
## DESENHOS TÉCNICOS



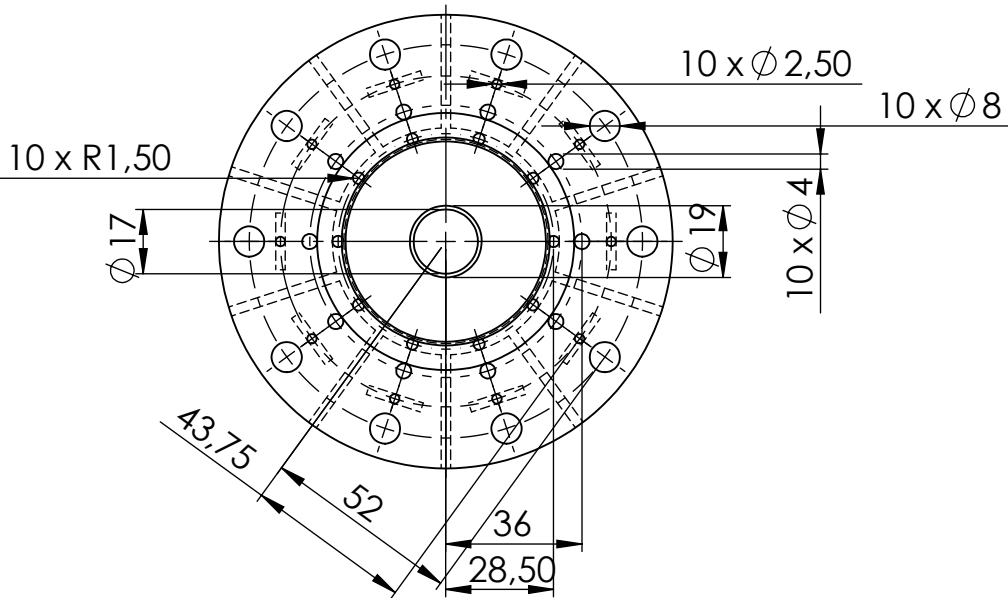




A	PROJ.	Set, 2018	SISTEMA MECÂNICO	FCT-UNL
	DESEN.	Mar, 2019		JOÃO P. P. L. SERRANO
	ESCALA	MEDIDA	Suporte motor	Nº 3
	1:2	mm		



SECTION G-G  
SCALE 1 : 2



PROJ. Set, 2018

DESEN. Mar, 2019

ESCALA MEDIDA

1:2

mm

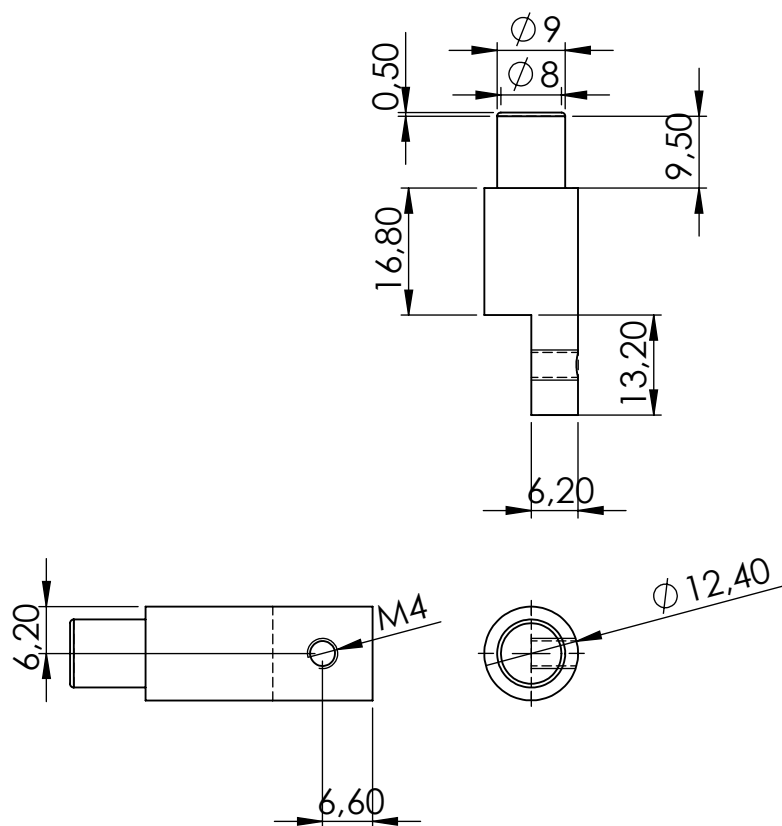
SISTEMA MECÂNICO

Porta amostras

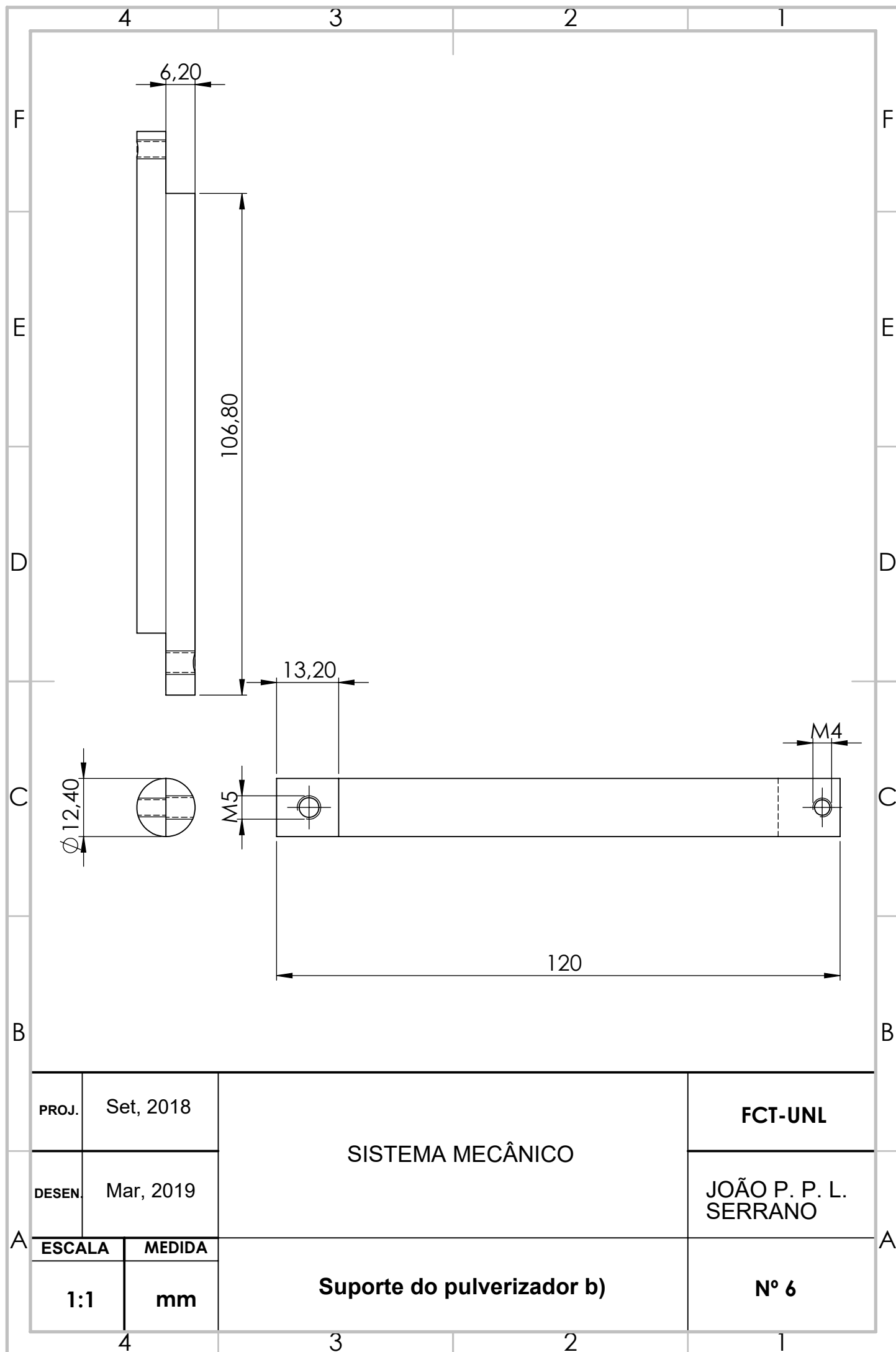
FCT-UNL

JOÃO P. P. L.  
SERRANO

Nº 4



PROJ.	Fev, 2018	SISTEMA MECÂNICO	FCT-UNL
DESEN.	Mar, 2019		JOÃO P. P. L. SERRANO
ESCALA	MEDIDA	Suporte do pulverizador a)	Nº 5
1:1	mm		



PROJ.	Set, 2018	SISTEMA MECÂNICO	FCT-UNL
DESEN.	Mar, 2019		JOÃO P. P. L. SERRANO
ESCALA	MEDIDA	Suporte do pulverizador b)	Nº 6
1:1	mm		

4 3 2 1

F F

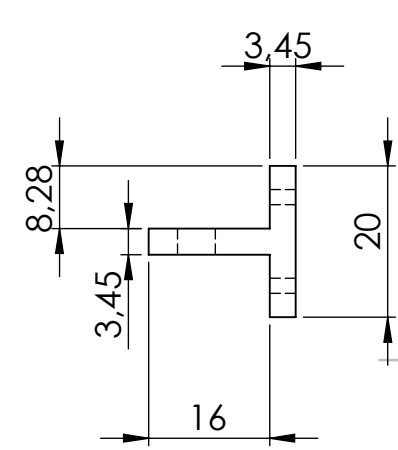
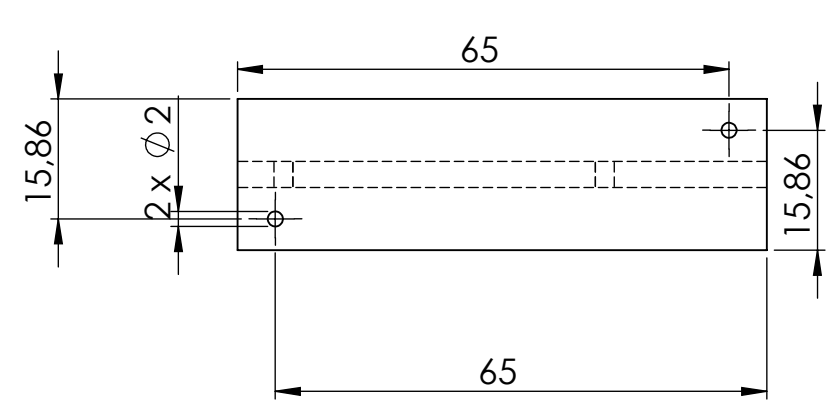
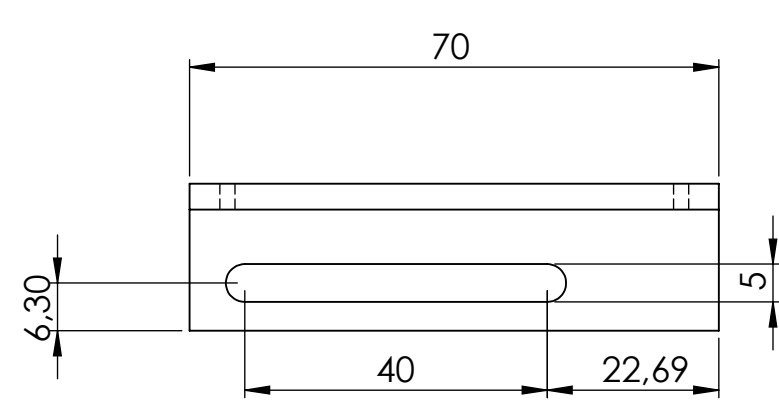
E E

D D

C C

B B

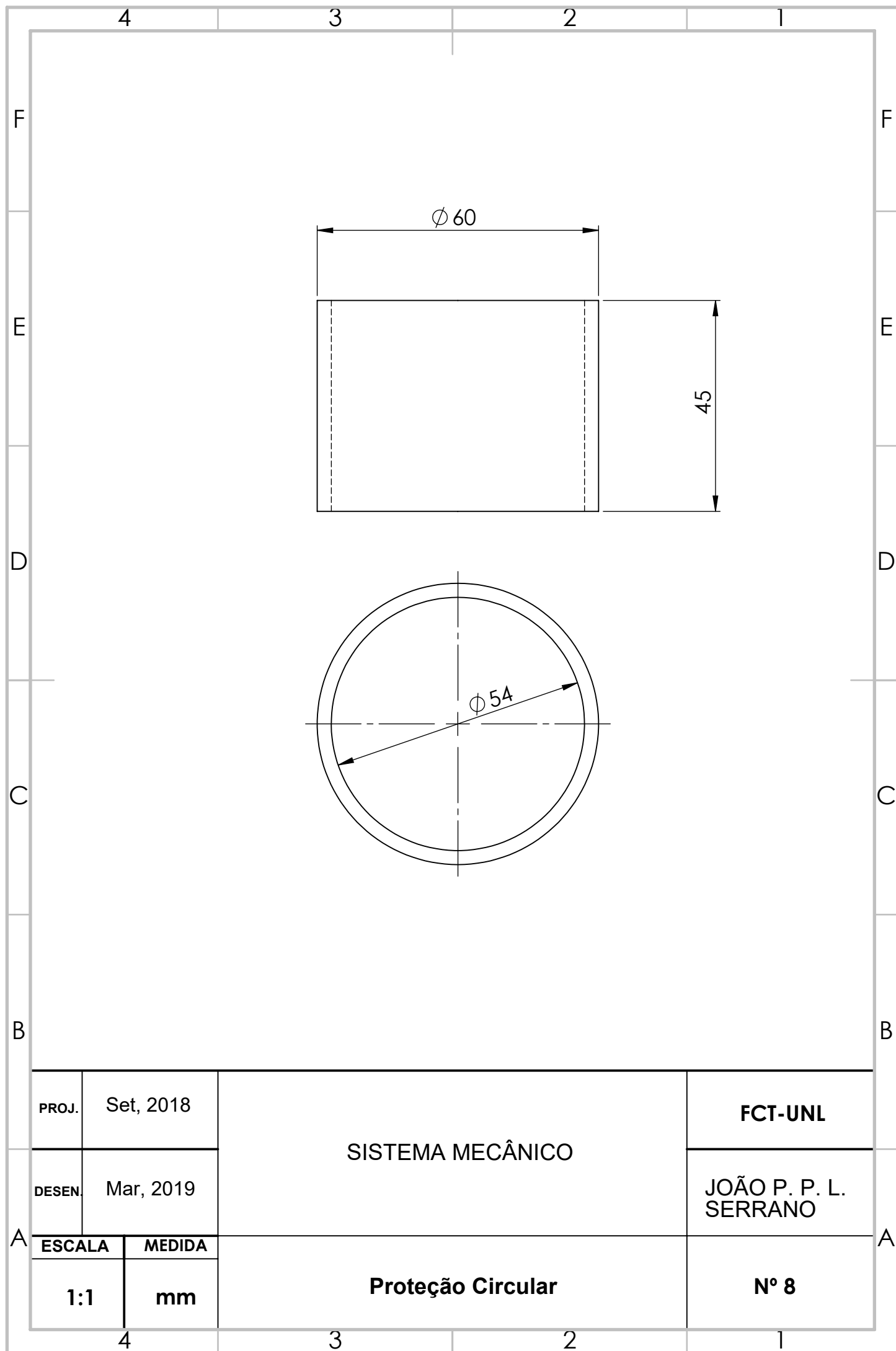
A A

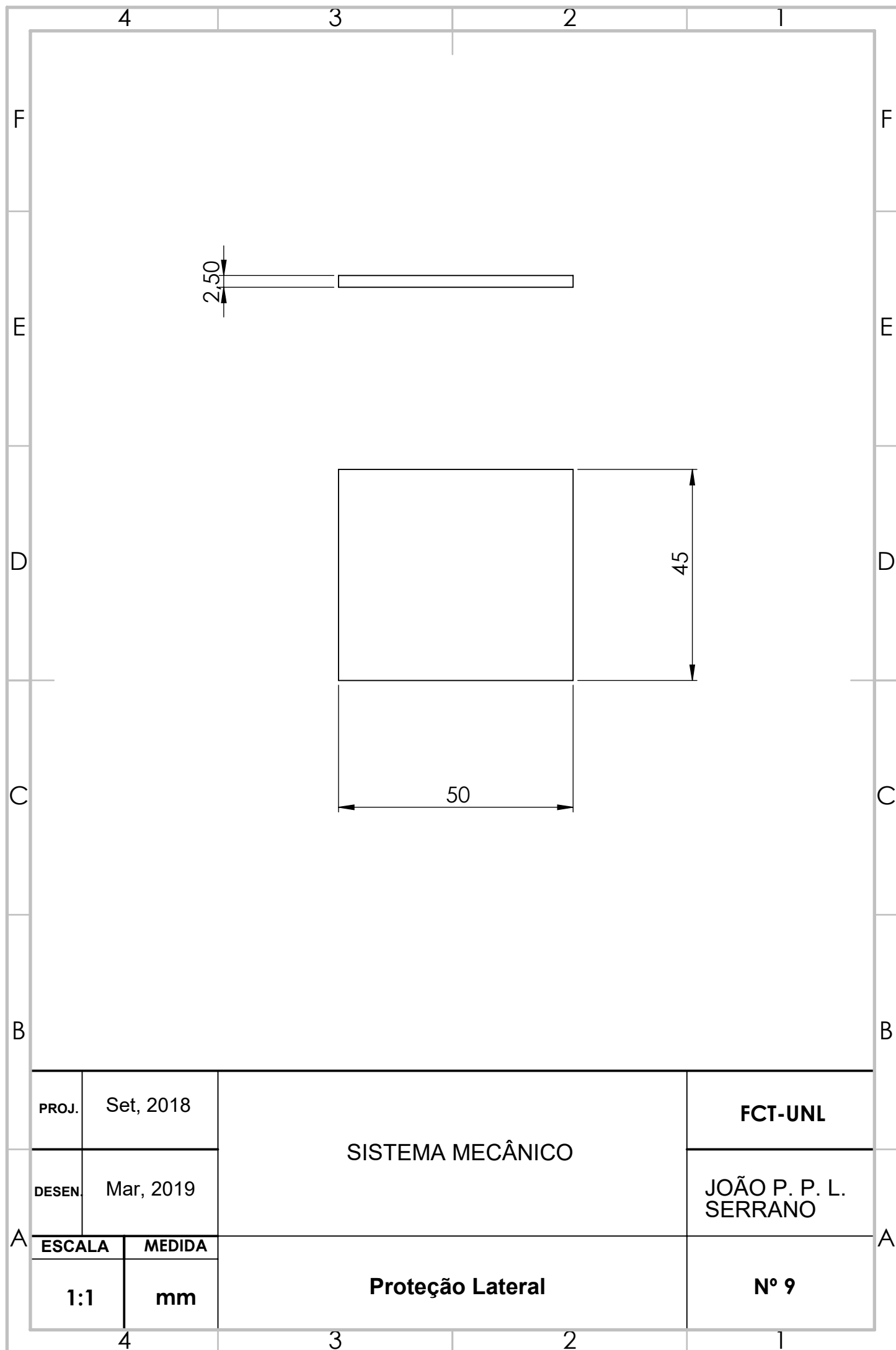


PROJ.	Set, 2018	SISTEMA MECÂNICO	FCT-UNL
DESEN.	Mar, 2019		JOÃO P. P. L. SERRANO
ESCALA	MEDIDA	Suporte do pulverizador c)	Nº 7
1:1	mm		

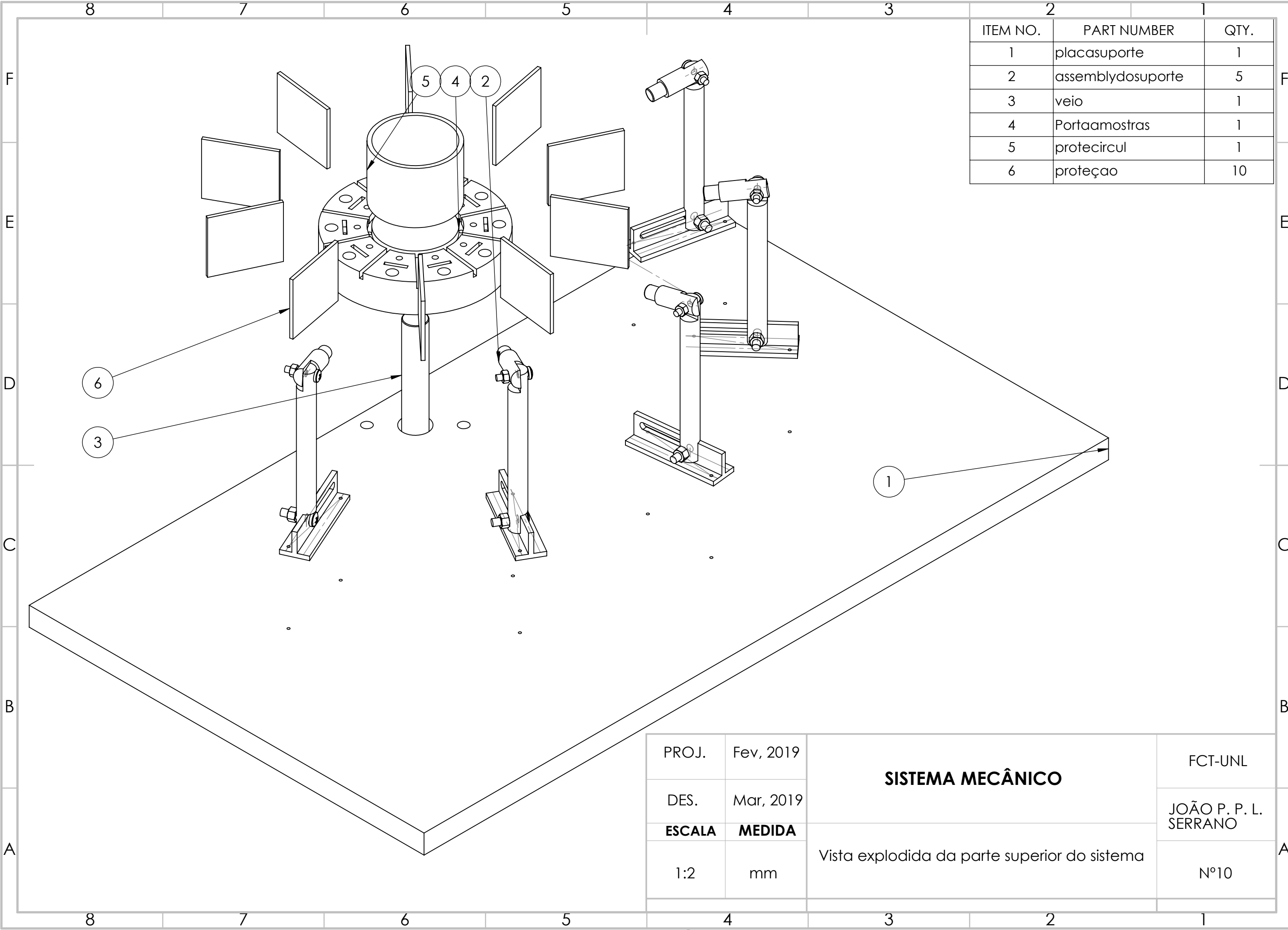
4 3 2 1





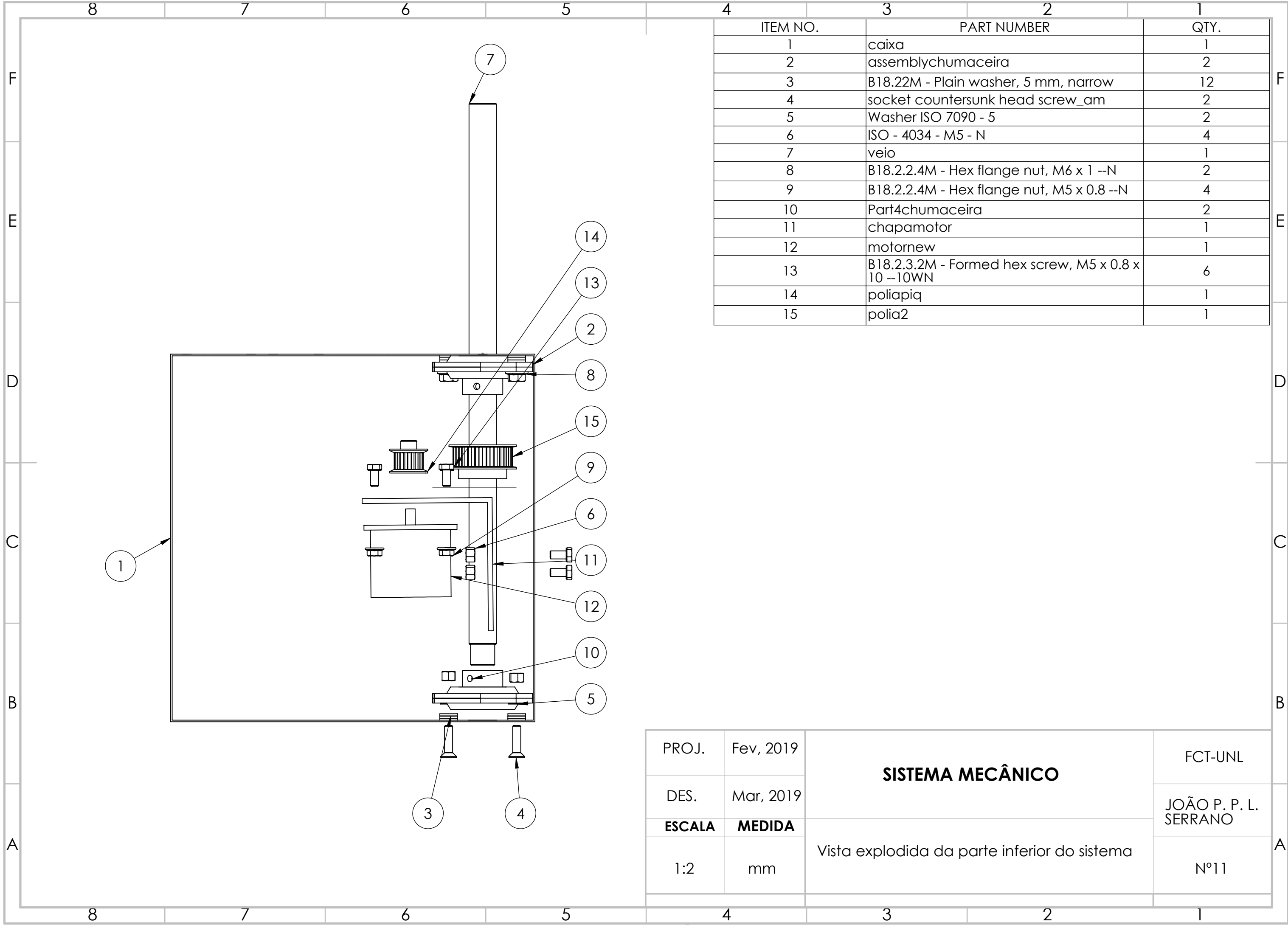






ITEM NO.	PART NUMBER	QTY.
1	placasuporte	1
2	assemblydosuporte	5
3	veio	1
4	Portaamostras	1
5	protecircul	1
6	proteção	10

PROJ.	Fev, 2019	SISTEMA MECÂNICO	FCT-UNL
DES.	Mar, 2019		JOÃO P. P. L. SERRANO
ESCALA	MEDIDA		Nº10
1:2	mm	Vista explodida da parte superior do sistema	



ITEM NO.	PART NUMBER	QTY.
1	caixa	1
2	assemblychumaceira	2
3	B18.22M - Plain washer, 5 mm, narrow	12
4	socket countersunk head screw_am	2
5	Washer ISO 7090 - 5	2
6	ISO - 4034 - M5 - N	4
7	veio	1
8	B18.2.2.4M - Hex flange nut, M6 x 1 --N	2
9	B18.2.2.4M - Hex flange nut, M5 x 0.8 --N	4
10	Part4chumaceira	2
11	chapamotor	1
12	motornew	1
13	B18.2.3.2M - Formed hex screw, M5 x 0.8 x 10 --10WN	6
14	poliapiq	1
15	polia2	1

PROJ.	Fev, 2019	SISTEMA MECÂNICO	FCT-UNL
DES.	Mar, 2019		JOÃO P. P. L. SERRANO
ESCALA	MEDIDA	Vista explodida da parte inferior do sistema	Nº11
1:2	mm		